Beiträge zur chemischen Kinetik

I.

Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalze

II.

Untersuchungen über o-Benzoesäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoesäure im Hinblick auf die praktische Verwendung des Saccharins als Süßstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 22. November 1927

von

WILHELM PREISS

aus

Feuchtwangen

Druck: Urania Druckerei und Verlags-G. m. b. H., München
Hiltensbergerstraße 36 - Telephon 34145

Beiträge zur chemischen Kinetik

I.

Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalze

II.

Untersuchungen über o-Benzoesäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoesäure im Hinblick auf die praktische Verwendung des Saccharins als Süßstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 22. November 1927

von

WILHELM PREISS

aus

Feuchtwangen

Druck: Urania Druckerei und Verlags-G. m. b. H., München
Hiltensbergerstraße 36 - Telephon 34145

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0098

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München in der Zeit vom Winter-Semester 1925/26 bis zum Winter-Semester 1927/28 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor dieses Institutes, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungs-Rat Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul, für das meinen Studien jederzeit entgegengebrachte Interesse, sowie für die bereitwillige Überlassung der Hilfsmittel des Laboratoriums meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von den Herren Privatdozenten Dr. K. Täufel und Dr. C. Wagner. Bei der Ausführung des ersten Teiles erfreute ich mich der Unterstützung des Herrn Dr. C. Wagner, im zweiten Teil außerdem der Mitwirkung des Herrn Dr. K. Täufel. Es sei mir gestattet, auch diesen beiden Herren für ihre freundliche Unterstützung und die vielen Ratschläge, die sie mir bei der Durchführung und Auswertung der Untersuchungen zuteil werden ließen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis

I. Über die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalze . 9
1. Einleitung 9
2. Bisherige Untersuchungen 11
3. Versuchsplan 15
4. Versuchsergebnisse 18
5. Über das Verhalten der Verbindungen des fünfwertigen Chroms 28

II. Untersuchungen über o-Benzoesäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoesäure im Hinblick auf die praktische Verwendung des Saccharins als Süßstoff 33
1. Bisherige Untersuchungen und Problemstellung . 33
2. Präparatives 38
a) Reinigung von o-Benzoesäuresulfinid . . . 38
b) Darstellung von o-Sulfaminbenzoesäure . . . 39
c) Darstellung von saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium 39
3. Analytische Bestimmungsmethoden der Reaktionsteilnehmer 40
a) Titrimetrische Ermittlung von o-Benzoesäuresulfinid mit Hilfe von Silbernitrat 42
b) Ueber die Ammoniakdestillation mittels Magnesiumoxyd , ... 43
4. Die elektrolytische Dissoziation der Reaktionsteilnehmer 45
a) Die Dissoziationskonstante von o-Benzoesäuresulfinid bei der Temperatur des siedenden Wassers 46

b) Die Dissoziationskonstanten der o-Sulfaminbenzoesäure auf der ersten und zweiten Stufe 48
c) Die zweite Dissoziationskonstante der o-Sulfobenzoesäure 50
5. Kinetische Versuche über das Verhalten von o-Benzoesäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoesäure bei verschiedenen Wasserstoffion-Konzentrationen 52
a) Verhalten des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums in neutraler Lösung beim Erhitzen auf etwa 100° 53
b) Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinid-Anions in alkalischer Lösung beim Erhitzen auf etwa 100° 54
c) Hydrolyse der o-Sulfaminbenzoesäure beim Erhitzen auf etwa 100° 56
d) Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids in saurer Lösung beim Erhitzen auf etwa 100° . . . 61
e) Versuche über die Umkehrbarkeit der Hydrolysevorgänge 66
f) Ueber die genetischen Beziehungen zwischen o-Benzoesäuresulfinid, o-Sulfaminbenzoesäure und saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium 67
6. Praktische Nutzanwendung 71
a) Die Hydrolyse von Saccharin im Hinblick auf seine praktische Verwendung 71
b) Ueber die analytischen Bestimmungsmethoden des Saccharins in Handelspräparaten . . . 72

Zusammenfassung 75

I. Ueber die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalze.

1. Einleitung.

Nach *Wi. Ostwald*[1]) wird als Katalysator jeder Stoff bezeichnet, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert, ohne in ihrer Bruttogleichung zu erscheinen, und der nach Ablauf der Reaktion unverändert vorhanden ist. Meist handelt es sich dabei um eine Reaktionsbeschleunigung (positive Katalyse)[2]). Zur Erklärung dieser Erscheinungen in homogenen Systemen sind häufig mit Erfolg Zwischenreaktionen zwischen dem Katalysator und einem der reagierenden Bestandteile angenommen worden, während es sich in heterogenen Systemen wohl meist um Grenzflächenreaktionen und Adsorptionserscheinungen handeln dürfte.

Zur Unterscheidung von den katalystischen Prozessen faßt man eine andere Art der Reaktionsbeeinflussung unter dem Namen der „induzierten Reaktionen" zusammen. Man versteht unter Jnduktion die Erscheinung, daß Stoffe, die für sich allein nicht aufeinander einwirken, bei gleichzeitigem Verlauf einer anderen Reaktion im gleichen Medium ebenfalls miteinander reagieren. Solche Fälle sind schon von *C. F. Schönbein, R. Clausius, F. Kessler, M. Traube, A. Bach, C. Engler, R. Luther, N. Schilow, W. Manchot* u. a. untersucht worden[3]). Als allgemeines Schema gilt: Ein Stoff A

---

[1]) *Wi. Oswald*, Ztschr. Elektrochem. *7*, 995 (1901).

[2]) Im Gegensatz hierzu steht die negative Katalyse oder Reaktionsverzögerung, welche man vielfach auf die Unwirksammachung eines positiven Katalysators, einer sogen. „Vergiftung", zurückführen kann.

[3]) Ueber zusammenfassende Arbeiten siehe:
W. Herz, Katalyse, Sammlg. chem. u. chem.-tehn. Vorträge, *11*, 103 (1906)
A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ebenda *13*, 321 (1908);
F. Haber, Ztschr. Elektrochem. *7*, 441 (1900); Ztschr. physikal. Chem. *34*, 513, (1900); *35*, 81 und 608 (1900);
Wi. Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. *34*, 248, (1900);
N. Schilow, Ztschr. physikal. Chem. *42*, 641 (1903);
R. Luther und *N. Schilow*, Ztschr. physikal. Chem. *46*, 777 (1903).

reagiert mit einem Stoff B, während ein Stoff C mit einem vierten Stoff D unter den gleichen Bedingungen nicht in Reaktion tritt. Läßt man nun den ersten Vorgang im gleichen Medium mit den Stoffen C und D ablaufen, so reagieren auch C und D miteinander. In schematischer Schreibweise ist:

$$\begin{array}{l} \text{I. } A + B \longrightarrow + \\ \text{II. } C + D \longrightarrow O \end{array} \left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\} \begin{array}{l} + \\ + \end{array}$$

Vorgang I ist die freiwillig verlaufende, primäre oder induzierende Reaktion,

Vorgang II die erzwungene, sekundäre oder induzierte Reaktion.

Häufig sind zwei Bestandteile hievon z. B. A und D identisch, was für die Klärung des Reaktionsverlaufes eine wesentliche Vereinfachung bedeutet. Dann gilt:

$$\begin{array}{l} \text{I. } A + B \longrightarrow + \\ \text{II. } A + C \longrightarrow O \end{array} \left.\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}\right\} \begin{array}{l} + \\ + \end{array}$$

Man bezeichnet dann den Stoff A als Aktor, B als Induktor und C als Akzeptor.

Als charakteristische Größe für quantitative Betrachtungen gilt bei Oxydations-Reduktionsreaktionen das Verhältnis der umgesetzten Aequivalente Akzeptor zu den umgesetzten Aequivalenten Induktor, welches Induktionsfaktor (J) genannt wird. Der Induktionsfaktor steigt im allgemeinen mit wachsender Akzeptorkonzentration und abnehmender Konzentration des Induktors. In vielen Fällen läßt sich hierbei ein maximaler Grenzwert des Induktionsfaktors angeben. Dieser Wert ist für die nähere Erforschung des Reaktionsmechanismus, insbesondere im Hinblick auf die Oxydationsstufe der anzunehmenden Zwischenprodukte, von großer Bedeutung, wie im einzelnen an Hand der Chromsäure-Ferrosalz-Jodidreaktion näher gezeigt wird.

Wie bei der Katalyse wird bei der Induktion der Reaktionsmechanismus großenteils durch die Annahme von Folgereaktionen gedeutet. Es besteht die Möglichkeit, daß sich intermediär Zwischenstufen bilden oder reaktionsfähige Komplexverbindungen zwischen Aktor und Akzeptor bezw. Induktor. Solche im freien Zustand zu isolieren, ist meist nicht möglich, da es sich hierbei um ausserordentlich labile Verbindungen handelt. Deshalb ist es oft von Vorteil, den Einfluß der Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer auf die Reakti-

onsgeschwindigkeit sowie auf den Induktionsfaktor näher zu untersuchen. Gelingt es, mit Hilfe einer reaktionskinetischen Ableitung und Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten unter den möglich erscheinenden Reaktionsschemata eine eindeutige Auswahl zu treffen, d. h. nachzuweisen, daß alle bekannten Tatsachen nur durch das ausgewählte Schema erklärt werden können und andererseits die übrigen Reaktionsschemata in Widerspruch mit einem Teil des Tatsachenmaterials stehen, so darf damit auch die vorübergehende Existenz eines angenommenen Zwischenstoffes als hinreichend gestützt gelten. Es soll Sinn und Zweck der vorliegenden Untersuchung sein, die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz einer weiteren Klärung entgegenzuführen.

2. Bisherige Untersuchungen.

W. Manchot und *O. Wilhelms*[4]) fanden, daß sowohl Chromsäure und Jodid wie auch Ferrisalz und Jodid unter geeigneten Versuchsbedingungen nur sehr langsam miteinander reagieren, während Chromsäure und Ferrosalz unter den gleichen Bedingungen augenblicklich in Reaktion treten; bei gleichzeitiger Einwirkung von Ferrosalz und Jodid auf Chromsäure wird aber nicht nur das Ferrosalz oxydiert, sondern auch das Jodid zu Jod. Der maximale Induktionsfaktor wurde zu 2 gefunden, d. h. im Grenzfalle entstehen zwei Aequivalente Jod auf ein Aequivalent oxydiertes Ferrosalz. Auf Grund seiner zahlreichen Arbeiten[5]) über die Erscheinungen bei den Oxydations-Reduktionsvorgängen, insbesondere auch bei der Autoxydation und Sauerstoffaktivierung, gelangt *W. Manchot* zusammenfassend zu der allgemeinen Theorie[6]): Bei allen Oxydationsprozessen entsteht zuerst ein „Primäroxyd", welches im allgemeinen den Charakter eines Peroxydes hat. So wird auch die gleichzeitige Oxydation von Ferrosalz und Jodid durch Chromsäure dadurch

[4]) Liebigs Ann. *325*, 105 (1902).
[5]) Ber. Dtsch. chem. Ges. *33*, 1742 (1900); Ztschr. anorgan. allg. Chem. *27*, 420 (1901); Liebigs Ann. *325*, 93, 105 u. 125 (1902); Ber. Dtsch. chem. Ges. *39*, 320, 488, 1352, 3510 u. 3515 (1906).
[6]) Vergl. insbesondere *W. Manchot*, Liebigs Ann. *325*, 93 (1902).

gedeutet, daß es zuerst zur Bildung einer Verbindung des fünfwertigen Eisens kommt[7])

$$Cr^{VI} + Fe^{II} \longrightarrow Cr^{III} + Fe^{V} \qquad (1)$$

Dieses Peroxyd kann einerseits die vorhandenen Ferroionen weiter oxydieren:

$$Fe^{V} + 2\,Fe^{II} \longrightarrow 3\,Fe^{III} \qquad (2)$$

oder aber Jodid zu Jod:

$$Fe^{V} + 2\,J' \longrightarrow 2\,Fe^{III} + J_2 \qquad (3)$$

Mit der Annahme dieses Eisenperoxydes lassen sich jedoch nicht alle Fälle, in denen Ferrosalze als Induktor auftreten, einheitlich deuten; das Eisen kann vielmehr je nach dem Aktor in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommen. So nimmt *W. Manchot* selbst bei der Oxydation mittels Sauerstoff z. B. eine Verbindung des vierwertigen Eisens als primäres Oxydationsprodukt an.

R. Luther und seine Mitarbeiter[8]), die anstelle von Eisensalzen auch Vanadiumverbindungen und Uranosulfat als Induktor für die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid verwandten, wiesen darauf hin, daß sich die experimentellen Ergebnisse bei den Oxydationen mittels Chromsäure ohne die Annahme verschiedenartiger Induktorperoxyde viel einheitlicher durch eine stufenweise Reduktion der Chromsäure darstellen lassen:

$$Cr^{VI} \longrightarrow Cr^{V} \longrightarrow Cr^{IV} \longrightarrow Cr^{III}$$

Der Induktor soll direkt in die endgültige Oxydationsstufe übergeführt werden. Durch Anwendung auf die vorliegende Reaktion ergibt sich:

$$Cr^{VI} + Fe^{II} \longrightarrow Cr^{V} + Fe^{III} \qquad (4)$$

Das fünfwertige Chrom kann einerseits durch Ferrosalz:

$$Cr^{V} + 2\,Fe^{II} \longrightarrow Cr^{III} + 2\,Fe^{III}, \qquad (5)$$

anderseits durch Jodid weiter reduziert werden:

$$Cr^{V} + 2\,J' \longrightarrow Cr^{III} + J_2. \qquad (6)$$

---

[7]) Im folgenden wird die Wertigkeit von Chrom bezw. Eisen jeweils durch eine beigefügte römische Zahl bezeichnet; die Zusammensetzung der dieser Wertigkeitsstufe entsprechenden Verbindung (Ion) soll offen gelassen werden.

[8]) *R. Luther* und *N. Schilow*, Ztschr. physikal. Chem. *46*, 777 (1903); *R. Luther* und *T. F. Rutter*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. *54*, 1 (1907).

Eine weitere Stütze für die Annahme einer Verbindung des fünfwertigen Chroms als Zwischenprodukt bieten die kinetischen Untersuchungen über die Oxydation von Ferrosalzen durch Chromsäure von *C. Benson*[9]). Hiernach ist die Reaktionsgeschwindigkeit, abgesehen von dem Einfluß der Wasserstoffion-Konzentration, etwa proportional der Konzentration an Dichromat[10]) sowie dem Quadrat der Ferrosalz-Konzentration und annähernd umgekehrt proportional der Ferrisalz-Konzentration. Ferner stellt *C. Benson* fest, daß die Reaktion zwischen Chromsäure und Ferrosalz durch Ferriionen, nicht aber durch Chromiionen verzögert wird. Es muss also Ferriion als primäres Reaktionsprodukt auftreten und somit nach Gleichung (4) auch fünfwertiges Chrom. Darauf hat *C. Wagner*[11]) hingewiesen, der die Einwirkung von Ferrion bezw. Ferricyanion auf Jodid und den hemmenden Einfluß von Ferriion näher untersuchte.

C. Wagner behandelte ferner folgendes allgemeine Beispiel. Gegeben sei die praktisch vollständig von links nach rechts verlaufende Reaktion

$$2\,A_1 + B_1 = 2\,A_2 + B_2 \text{ (Bruttogleichung)} \qquad (7)$$

Als Reaktionsmechanismus wurde angenommen:

$$\text{Primärreaktion: } A_1 + B_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2 + B^* \qquad (8)$$

$$\text{Folgereaktion: } A_1 + B^* \xrightarrow{k_3} A_2 + B_2 \qquad (9)$$

(B* ein instabiles Zwischenprodukt).

Unter der Annahme, daß die Konzentration des gebildeten Zwischenproduktes B* im Vergleich zu den Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer vernachlässigt werden kann, ergibt sich die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 \cdot [A_1] \cdot [B_1]}{1 + \frac{k_3}{k_2}\,\frac{[A_2]}{[A_1]}} \qquad (10)$$

---

[9]) Journ. physikal Chem. *7*, 1 und 356 (1903); *8*, 116 (1904); vergl. auch *F. A. Gortner*, Journ. physikal Chem. *12*, 632 (1908).

[10]) *C. Benson*, findet bei einer Säurekonzentration von n 600 eine Proportionalität mit der 1,6ten Potenz der Dichromat-Konzentration; bei einer Säurekonzentration von n 400 ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon nahezu proportional der ersten Potenz. Diese soll angenommen werden, da auch die hier zu besprechenden Untersuchungen bei höheren Säurekonzentrationen (n 50 und n 25) gemacht wurden.

[11]) *C. Wagner*, Ztschr. physikal. Chem. *113*, 261 (1924).

Nach dieser Gleichung hemmt also das Endprodukt A_2 und zwar etwa umgekehrt proportional seiner Konzentration, wenn das zweite Glied des Nenners von Gleichung (10) groß gegenüber 1 ist. Auf den hier vorliegenden Fall angewandt entspricht B der Chromsäure, B* dem angenommenen Zwischenprodukt des fünfwertigen Chroms, A_1 Ferroion und A_2 Ferriion, wenn man von einer weiteren Komplikation der Folgereaktionen (vergl. später) vorläufig absieht. Die Verzögerung durch Ferrisalze bei der Reaktion zwischen Chromsäure und Ferrosalz ist sonach dadurch zu erklären, daß Gleichung (4) umkehrbar ist, während die Teilreaktionen (5) und (6) praktisch irreversibel verlaufen. Für Gleichung (4) können wir also die Gleichgewichtsbedingung aufstellen:

$$K = \frac{[Cr^{V}] \cdot [Fe^{III}]}{[Cr^{VI}] \cdot [Fe^{II}]} \qquad (11)$$

Dieses Gleichgewicht scheint sich verhältnismäßig rasch einzustellen. Als der eigentlich zeitbestimmende Vorgang ist somit die Folgereaktion zwischen fünfwertigem Chrom und Ferrosalz anzusehen. Daran kann jedoch primär nur ein Aequivalent Ferroion beteiligt sein, da die gesamte Reaktion nicht dritter, sondern zweiter Ordnung in Bezug auf Ferroion ist. Es ist also die Gleichung (5) in Teilreaktionen zu zerlegen. Als solche können auftreten:

$$Cr^{V} + Fe^{II} \longrightarrow Cr^{IV} + Fe^{III} \qquad (12a)$$

$$Cr^{IV} + Fe^{II} \longrightarrow Cr^{III} + Fe^{III} \qquad (12b)$$

mit gleicher Berechtigung aber auch:

$$Cr^{V} + Fe^{II} \longrightarrow Cr^{III} + Fe^{IV} \qquad (13a)$$

$$Fe^{IV} + Fe^{II} \longrightarrow 2\,Fe^{III} \qquad (13b)$$

Bezeichnet man nun die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (12a) bezw. (13a) mit k und kombiniert dann mit Gleichung (11), so folgt für den Gesamtvorgang die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[Cr^{VI}]}{dt} = k \cdot [Cr^{V}] \cdot [Fe^{II}]$$

$$= k \cdot K \cdot \frac{[Cr^{VI}]\,[Fe^{II}]^2}{[Fe^{III}]} \qquad (14)$$

Gleichung (14) entspricht den oben genannten Versuchsergebnissen von *C. Benson*. Aus der oben gegebenen allgemeinen Ableitung von *C. Wagner* ist zu ersehen, daß mit abnehmender Ferrisalzkonzentration ein Gebiet erreicht werden müßte, in welchem die Einstellung des Gleichgewichtes der Reaktion (4) zeitbestimmend wird, daß also im Grenzfall die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den Konzentrationen an Chromsäure und Ferrosalz ist, aber unabhängig von der Konzentration an Ferrisalz. Nach den Versuchen von *R. A. Gortner*[12]) ist dieses Gebiet der experimentellen Untersuchung kaum mehr zugänglich; auf Zusatz von Fluorid zur Komplexbildung mit Ferriion verläuft die Reaktion so schnell, daß eine Messung nicht mehr möglich ist.

Schließlich sei noch auf die von *C. Benson*[13]) auf Grund kinetischer Untersuchungen entwickelten Anschauungen hingewiesen, wonach die Erscheinung der Induktion nicht durch die Einwirkung eines Zwischenproduktes wie Cr^{V} oder Fe^{V} auf Jodid zu erklären ist, sondern dadurch, daß ein Komplex aus Ferroion und ist, sondern dadurch, daß ein Komplex aus Ferroion und Jodion, ein Ferrojodion $FeJ^{\cdot}$, oxydiert wird. Damit gleichbedeutend wäre die Annahme einer trimolekularen Reaktion zwischen Chromsäure, Ferroion und Jodid etwa nach dem Schema:

$$Cr^{VI} + Fe\,J^{\cdot} + OH' \longrightarrow Cr^{III} + Fe^{III} + JOH$$
$$JOH + H^{\cdot} + J' \longrightarrow J_2 + H_2O^{\cdot}$$

Da aber hierdurch keine Erklärung des hemmenden Einflusses der Ferriionen gegeben wird, kann also diese Anschauung hier nicht zutreffen.

3. Versuchsplan.

Bei den hier zu besprechenden Versuchen kam es darauf an, weitere Belege für das intermediäre Auftreten von fünfwertigem Chrom als Zwischenprodukt zu finden. Es sollte unter Aenderung der Versuchsbedingungen das Verhältnis der oxydierten Ferrosalzmenge zur freigemachten Menge Jod näher untersucht werden. Aehnliche kinetische Versuche sind schon von *C. Benson*

12) Journ. physikal Chem. *12*, 632 (1908).
13) loc. cit.

durchgeführt worden, aber unter Bedingungen, die für eine Prüfung sehr ungünstig sind.

Es sei folgendes reaktionskinetisches Schema aufgestellt:

$$Cr^{VI} + Fe^{II} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cr^{V} + Fe^{III} \qquad (15)$$

$$Cr^{V} + Fe^{II} \xrightarrow{k_3} ? \qquad (16)$$

$$? \rightarrow Fe^{II} \rightarrow Cr^{III} + 2\,Fe^{III} \qquad (17)$$

$$Cr^{V} + J' \xrightarrow{k_4} Cr^{III} + JOH \qquad (18)$$

$$JOH + H^{\cdot} + J' \rightarrow J_2 + H_2O \qquad (19)$$

Die den Pfeilen beigesetzten Größen k_1, k_2, k_3, k_4 bedeuten die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten, die im allgemeinen noch von der Wasserstoffion-Konzentration abhängig sind. Deren Einfluß soll zunächst unberücksichtigt bleiben, doch wird weiter unten noch darauf eingegangen werden. Die primäre Reaktion (15) führt, wie bereits oben erwähnt, zu einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht nach Gleichung (11). Für die Reduktion des fünfwertigen Chroms durch Ferrosalz wird eine unbestimmte Formulierung im Sinne der Gleichungen (12a), (12b) bezw. (13a), (13b) gewählt. Wesentlich ist nur, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den ersten Potenzen der Konzentration an fünfwertigem Chrom und Ferrosalz ist und daß das anzunehmende Zwischenprodukt (Cr^{IV} oder Fe^{IV}) nicht auf Jod einwirkt. Dann ist die Geschwindigkeit und der Mechanismus der Folgereaktion (17) ohne Belang. Ebenso wird die Reaktion (6) zwischen fünfwertigem Chrom und Jodion in zwei Stufen zerlegt, indem primär unterjodige Säure entstehen soll, wie es *W. C. Bray*[14]) für eine größere Reihe von anderen Reaktionen nachgewiesen hat. Eine primäre Reduktion zu vierwertigem Chrom könnte nur durch die Bildung von atomarem Jod oder, nach *C. Wagner*[15]), von dessen Anlagerungsprodukt an ein Jodion, ein Dijodion J'_2, erklärt werden. Wenn auch nicht ohne weiteres zu widerlegen, so scheint diese Ansicht jedoch sehr wenig wahrscheinlich zu sein.

Nun kann mit Hilfe des durch die Gleichungen (15) bis (19) ausgedrückten Reaktionsschemas die Jnduktion

14) Ztschr. pysikal. Chem. *54*, 463 (1906).
15) loc. cit.

der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz in Abhängigkeit von den einzelnen Konzentrationen berechnet werden. Ferrosalz und Jodid wurden immer im Ueberschuß genommen. Außerdem waren die Versuchsbedingungen so gewählt, daß Chromsäure in der in Betracht kommenden Zeit auf Jodid allein nicht einwirkte. Es sei die Gesamtmenge der in Form von Chromsäure oder Dichromat zugegebenen Oxydationsäquivalente gleich c; ferner seien x und y die oxydierten Ferrosalz- und Jodidmengen (Aequivalente in 1 Liter). Dann wird zunächst $^1/_3$ der gesamten Oxydationsäquivalente c lediglich zur Oxydation von Ferrosalz verbraucht entsprechend Gleichung (15). Die übrigen $^2/_3$ werden nach Gleichung (16) und (18) zur Oxydation von Ferrosalz und Jodid benutzt. Insgesamt werden also

$$\left(\frac{c}{3} + x\right)$$

Aequivalente Ferrosalz und y Aequivalente Jodid oxydiert. Da aber die Summe beider gleich der zur Verfügung stehenden Oxydationsäquivalente sein muß, gilt:

$$\frac{c}{3} + x + y = c \qquad (20)$$

Für den Verlauf der Vorgänge (16) und (17) bezw. (18) und (19) gelten folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = 2\,k_3 \cdot \left[Cr^{V}\right] \cdot \left[Fe^{II}\right] \qquad (21)$$

$$\frac{dy}{dt} = 2\,k_4 \cdot \left[Cr^{V}\right] \cdot \left[J'\right] \qquad (22)$$

Aus (21) und (22) folgt durch Division:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{\left[Fe^{II}\right]}{\left[J'\right]} \qquad (23)$$

Bei nicht zu großen Aenderungen der Konzentrationen an Ferrosalz und Jodid kann die Differentialgleichung (23) integriert werden, indem für diese Konzentrationen entsprechende Mittelwerte $\left[Fe^{II}\right]_{MW}$ und $\left[J'\right]_{MW}$ gesetzt werden. Dann ist:

$$\frac{x}{y} = \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{\left[Fe^{II}\right]_{MW}}{\left[J'\right]_{MW}} \qquad (24)$$

Durch Kombination von (20) und (24) folgt:

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{2/3\,c - y}{y} \cdot \frac{[J']_{MW}}{[Fe^{II}]_{MW}} \qquad (25)$$

Ist die Anfangskonzentration an Ferrosalz gleich a, diejenige an Jodid gleich b, so ergibt sich für die Mittelwerte:

$$[Fe^{II}]_{MW} = a - \frac{1}{2}\left(\frac{c}{3} - x\right) = a - \frac{c - y}{2} \qquad (26a)$$

$$[J']_{MW} = b - \frac{y}{2} \qquad (26b)$$

Als Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 folgt nun die Gleichung:

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{\left(\frac{2}{3}c - y\right)\left(b - \frac{y}{2}\right)}{y\left(a - \frac{c - y}{2}\right)} \qquad (27)$$

Aufgabe der experimentellen Untersuchung mußte es also sein, einmal die Konstanz dieses Ausdruckes, die allein eine Gewähr für die Richtigkeit der zu Grunde gelegten theoretischen Annahmen bilden kann, zu prüfen und zum andern eine eventuelle Abhängigkeit von der Wasserstoffion-Konzentration zu untersuchen.

4. Versuchsergebnisse.

Zunächst wurde durch eine Reihe von Vorversuchen festgestellt, daß Kaliumdichromat bei den benutzten Säurekonzentrationen mit Jodid innerhalb der in Frage kommenden Zeit nicht meßbar reagiert.

So wurden einmal 10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung in 200 ccm einer Lösung einpipettiert, die an Salzsäure 0,02 n und an Kaliumjodid 0,002 n war, und ferner in ein Gemisch, das an Salzsäure 0,02 n, an Kaliumchlorid 1,0 n, an Kaliumjodid 0,002 n war und außerdem 3 ccm 25-prozentige Phosphorsäure enthielt; in beiden Fällen ergab sich innerhalb 10 Minuten keine meßbare Jodabscheidung.

Anderseits erfolgte die Oxydation von Ferrochlorid fast augenblicklich. Zu 200 ccm einer Lösung, die an

Salzsäure 0,02 n und an Ferrochlorid 0,002 n war, wurden zuerst 10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung zugegeben, dann nach 1 Minute noch 2 ccm n/5 Kaliumjodidlösung; es wurde kein Jod mehr frei gemacht.

Gewisse Störungen ergaben sich aus der Einwirkung von Ferrichlorid auf Jodid[16]), wie folgende Versuche zeigen. So wurden zu 200 ccm einer Lösung die an Ferrichlorid 0,0118 n, an Kaliumjodid 0,002 n war, 10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung einpipettiert; nach 10 Min. wurden 7,4 ccm n/100 Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Ebenso wurde bei der Einwirkung von 0,0118 n Ferrichloridlösung auf 0,002 n Kaliumjodidlösung nach 20 Minuten etwa 3 ccm n/100 Natriumthiosulfatlösung verbraucht.

Um den Einfluß des entstandenen Ferrichlorids auf Kaliumjodid auszuschalten, der sich vor allem während des Titrierens als sehr störend erwies, wurde nach Ablauf der Reaktion 25-prozentige Phosphorsäure zur Komplexbildung mit Ferriion zugesetzt.

Zu 200 ccm einer Lösung, die an Kaliumchlorid 1,0 n, an Salzsäure 0,02 n, an Kaliumjodid 0,002 n und an Ferrichlorid 0,005 n war, wurden 10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung zugegeben, darauf 3 ccm 25-prozentige Phosphorsäure hinzugefügt; nach 60 Minuten wurden 0,1 ccm n/200 Natriumthiosulfatlösung verbraucht.

Um den Eindruck von sogen. Elektrolyteffekten[17]) bezw. wechselnder Dissoziationsgrade auszuschalten, wurde die Reaktion in Anwesenheit eines großen Ueberschusses eines indifferenten Elektrolyten (Kaliumchlorid) untersucht. *J. N. Brönstedt* hat gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen proportional der Konzentration eines sogen. kritischen Komplexes gesetzt werden kann, der aus den beteiligten Reaktionsteilnehmern entstanden ist. In sehr verdünnten Elektrolytlösungen ist nun nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration dieses kritischen Komplexes einfach proportional dem Produkt aus den Konzentrationen der

[16]) *C. Wagner,* Ztschr. physikal. Chem. *113,* 261 (1924).
N. Sasaki, Ztschr. anorgan. allg. Chem. *137,* 181 und 291 (1924).
[17]) Zur Theorie vergleiche:
I. N. Brönstedt, Ztschr. physikal. Chem. *102,* 169 (1922);
N. Bjerrum, Ztschr. physik. Chem. *108,* 82 (1924); *118,* 251 (1925);
J. A. Christiansen, Ztschr. physikal. Chem. *113,* 32 (1924);
J. N. Brönstedt, Ztschr. physikal. Chem. *115* 337 (1925).

Reaktionsteilnehmer anzunehmen. Bei höherer Elektrolytkonzentration ist die Anwendung des Massenwirkkungsgesetzes in seiner einfachen Form nur angängig, wenn anstelle der Konzentrationen die thermodynamisch definierten Aktivitäten eingeführt werden. Somit ist die Aktivität des kritischen Komplexes proportional dem Produkt aus den Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer zu setzen. Führt man die Aktivitätskoeffizienten als Quotient aus Aktivität und Konzentration ein, so folgt, daß die Konzentration des kritischen Komplexes und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Produkt aus den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sowie deren Aktivitätskoeffizienten und umgekehrt proportional dem Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes ist. Die Aktivitätskoeffizienten hängen aber bei mässigen Konzentrationen von der Wertigkeit und der Art der in der Lösung gleichzeitig vorhandenen Ionen derart ab, daß Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Ionen durch Neutralsalzzusatz beschleunigt werden. Um frei von dem Neuttralsalzeffekt zu sein, ist es notwendig, die Neutralsalz-Konzentration möglichst konstant zu machen. Dies geschieht zweckmäßigerweise dadurch, daß man einen indifferenten Elektrolyten in großem Ueberschuß zusetzt. Dann sind die relativ kleinen Aenderungen in den Konzentrationen der reagierenden Stoffe nur noch von geringem Einfluß auf die Aktivitäten bezw. die Geschwindigkeiten.[18]) Ein weiterer Vorteil des Kaliumchloridzusatzes besteht darin, daß er verlangsamend auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ferriion und Jodion wirkt.

Versuchsanordnung: Zur Messung der Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz wurden jeweils geeignete Mengen Kaliumchlorid, Salzsäure, Kaliumjodid und Ferrochlorid, bei einigen Versuchen auch Ferrichlorid, zu einem Gesamtvolumen von 200 ccm in einem gut schliessenden Sendtnerkolben gemischt, durch Einstellen in Eis auf etwa 0° abge-

[18]) Allerdings ist bei höherer Elektrolyt-Konzentration auch noch die elektrische Feldwirkung der konzentrierten Ionenlösung zu berücksichtigen, die durch die vorhandenen großen elektrostatischen Kräfte eine Veränderung des Aktivierungszustandes herbeiführen und vor allem bei reaktionskinetischen Messungen hindernd auftreten kann; dieser Effekt gibt sich u. a. auch optisch zu erkennen. Vergl. auch *H. v. Halban* und *L. Ebert*, Ztschr. physikal. Chem. *112*, 321 (1924); *G. Scheibe*, Ber. Dtsch. chem. Ges. *59*, 1321 (1926).

kühlt und 10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung unter lebhaftem Umschütteln einpipettiert. Nach 2 Minuten wurden 3 ccm 25-prozentige wässerige Phosphorsäure zugegeben; das frei gemachte Jod wurde mit n/200 Natriumthiosulfatlösung titriert. Als Indikator diente eine Schicht Petroläther, indem sich Jod mit roter Farbe löst. Wegen des notwendigen kräftigen Schüttelns ist diese Art der Titration zwar unbequem, doch ist der Aequivalenzpunkt bei einiger Uebung bedeutend sicherer als mit Stärkelösung als Indikator zu erkennen.

Die Ferrochloridlösung wurde als etwa 1,0 n Lösung aus Eisenpulver[19]) und der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure hergestellt. Zur besseren Haltbarkeit wurde ein Ueberschuss von Salzsäure zugegeben und die Lösung durch Kohlendioxyd unter Luftabschluß gehalten. Der Gehalt wurde oxydimetrisch durch Titration mit Kaliumdichromatlösung nach der Tüpfelmethode von *Penny* und *Schabus*[20]) bestimmt.

Die Ferrichloridlösung wurde als ca. m/1 Lösung aus reinem $FeCl_3 . 6H_20$ hergestellt, ebenfalls unter Zusatz von Salzsäure. Der Gehalt wurde jodometrisch ermittelt.

Ferner wurde von beiden Lösungen der Chloridgehalt argentometrisch nach *Volhard*[21]) bestimmt und aus der Differenz des gefundenen Chloridgehaltes gegenüber dem Aequivalentgehalt an Ferrosalz bezw. Ferrisalz der Gehalt an freier Salzsäure berechnet. Die Zusammensetzung der benutzten Lösungen ergab sich so:

$$[FeCl_2] = 1{,}00;\ [HCl] = 0{,}313$$
$$[FeCl_3] = 1{,}00;\ [HCl]_2 = 0{,}104$$

Aus beiden Lösungen wurden jeweils durch Verdünnen die nötigen Konzentrationen (n/5) bereitet.

In den Tabellen 1 bis 4 (ohne anfänglichen Ferrisalzzusatz) erscheint die Konstanz der Ausdrücke ($k_3\ k_1$) zuerst wenig befriedigend. Vergleicht man sie indessen unter Berücksichtigung der Salzsäure-Konzentration (0,02 in Versuchsreihe 1 und 2; 0,04 in Versuchsreihe 3 und 4), so sieht man, daß die Werte nahezu umgekehrt proportional der Wasserstoffion-Konzentration sind. In-

---

[19]) Ferrum pulv. (D. A. B. 6).

[20]) *F. P. Treadwell,* Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, herausgegeben von *W. T. Treadwell,* 2. Band Leipzig und Wien 1923 S. 545.

[21]) *F. P. Treadwell,* Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie herausgegeben von *W. T. Treadwell.* 2. Band. Leipzig und Wien 1923, Seite 614.

Tabelle 1

10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}0$; $[HCl] = 0{,}02$; $[KJ] = 0{,}002$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0$

a	ccm $\frac{n}{200}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	19,65	0,359	0,0206	0,00740
0,004	15,90	0,330	0,0213	0,00701
0,006	14,20	0,282	0,0219	0,00616
0,008	12,50	0,273	0,0225	0,00614
0,010	11,90	0,238	0,0231	0,00551
0,012	10,90	0,232	0,0238	0,00550
0,015	10,15	0,208	0,0247	0,00515
0,020	8,90	0,192	0,0263	0,00505

Tabelle 2

10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}0$; $[HCl] = 0{,}02$; $[KJ] = 0{,}004$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0$

a	ccm $\frac{n}{200}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	23.42	0,287	0,0206	0,00591
0,004	20,45	0,303	0,0213	0,00644
0,006	18,18	0,307	0,0219	0,00672
0,008	16,80	0,289	0,0225	0,00647
0,010	15,46	0,285	0,0231	0,00658
0,012	14,56	0,272	0,0238	0,00645
0,015	13,26	0,264	0,0247	0,00653
0,020	12,10	0,236	0,0263	0,00619

folgedessen wurden auch die Werte $[H^+] \cdot (k_3/k_4)$ berechnet. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nicht nur die als solche zugesetzte Menge Salzsäure in Betracht kommt,

sondern auch diejenige, welche den Lösungen von Ferrochlorid und Ferrichlorid zur Erhöhung der Haltbarkeit von vorneherein beigefügt worden war. Da die Aende-

Tabelle 3

10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}0$; $[HCl] = 0{,}04$; $[KJ] = 0{,}002$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0$

a	ccm $\frac{n}{200} Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	22,80	0,163	0,0406	0,00662
0,004	19,70	0,165	0,0413	0,00682
0,006	17,10	0,175	0,0419	0,00732
0,008	15,60	0,166	0,0425	0,00707
0,010	14,60	0,155	0,0431	0,00669
0,012	13,10	0,163	0,0438	0,00713
0,015	11,70	0,162	0,0447	0,00723
0,020	10,50	0,147	0,0463	0,00678

Tabelle 4

10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}0$; $[HCl] = 0{,}04$; $[KJ] = 0{,}004$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0$

a	ccm $\frac{n}{200} Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	24,80	0,153	0,0406	0,00623
0,004	22,42	0,186	0,0413	0,00769
0,006	20,76	0,185	0,0419	0,00774
0,008	19,10	0,192	0,0425	0,00817
0,010	18,40	0,174	0,0431	0,00751
0,012	17,40	0,172	0,0438	0,00753
0,015	16,00	0,172	0,0447	0,00770
0,020	14,38	0,166	0,0463	0,00768

Tabelle 5

10 ccm n 50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 0{,}5$; $[HCl] = 0{,}02$; $[KJ] = 0{,}002$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0$

a	ccm $\frac{n}{200}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	20,70	0,285	0,0206	0,00588
0,004	17,45	0,253	0,0213	0,00538
0,006	15,30	0,236	0,0219	0,00516
0,008	13,85	0,220	0,0225	0,00496
0,010	12,60	0,213	0,0231	0,00493
0,012	11,75	0,202	0,0238	0,00480
0,015	10,65	0,192	0,0247	0,00474
0,020	9,46	0,174	0,0263	0,00458

Tabelle 6

10 ccm n 50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}5$; $[HCl] = 0{,}02$; $[KJ] = 0{,}002$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0$

a	ccm $\frac{n}{200}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	19,65	0,359	0,0206	0,00740
0,004	15,95	0,327	0,0213	0,00695
0,006	13,90	0,296	0,0219	0,00647
0,008	12,10	0,291	0,0225	0,00655
0,010	11,00	0,275	0,0231	0,00637
0,012	10,04	0,267	0,0238	0,00634
0,015	9,25	0,243	0,0247	0,00599
0,020	8,20	0,218	0,0263	0,00573

rungen der Wasserstoffion-Konzentration durch den Reaktionsablauf im Verhältnis zur Anfangskonzentration nur gering sind, wurde mit letzterer anstatt mit einem

Mittelwert gerechnet. Die so erhaltenen Werte zeigen im allgemeinen eine befriedigendere Konstanz; trotzdem sind darin noch gewisse systematische Abweichungen zu er-

Tabelle 7

10 ccm n 50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}0$; $[HCl] = 0{,}02$; $[KJ] = 0{,}002$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0{,}002$

a	ccm $\frac{n}{200}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	22,60	0,173	0,0208	0,00361
0,004	18,40	0,213	0,0215	0,00458
0,006	15,80	0,218	0,0221	0,00481
0,008	13,92	0,218	0,0227	0,00495
0,010	12,70	0,210	0,0233	0,00489
0,012	11,45	0,212	0,0240	0,00508
0,015	10,50	0,197	0,0249	0,00490
0,020	8,80	0,196	0,0265	0,00517

Tabelle 8

10 ccm n 50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}0$; $[HCl] = 0{,}02$; $[KJ] = 0{,}002$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0{,}005$

a	ccm $\frac{n}{200}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	23,35	0,135	0,0211	0,00286
0,004	19,30	0,180	0,0218	0,00391
0,006	16,50	0,194	0,0224	0,00434
0,008	14,70	0,192	0,0230	0,00443
0,010	13,00	0,200	0,0237	0,00473
0,012	11,45	0,212	0,0243	0,00514
0,015	10,45	0,198	0,0252	0,00500
0,020	9,00	0,189	0,0268	0,00506

Tabelle 9

10 ccm n/50 Kaliumdichromatlösung wurden zu 200 ccm einer Lösung von folgender Zusammensetzung gegeben:

$[KCl] = 1{,}0$; $[HCl] = 0{,}04$; $[KJ] = 0{,}002$; $[FeCl_2] = a$; $[FeCl_3] = 0{,}002$

a	ccm $\frac{n}{200}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{k_3}{k_4}$	$[H^+]$	$[H^+] \cdot \frac{k_3}{k_4}$
0,002	23,40	0,133	0,0408	0,00543
0,004	19,80	0,162	0,0415	0,00672
0,006	16,95	0,180	0,0421	0,00755
0,008	15,12	0,180	0,0427	0,00768
0,010	14,20	0,165	0,0433	0,00717
0,012	13,08	0,164	0,0440	0,00719

sehen. Auffallend ist ferner bei den Werten (k_3/k_4), daß sie in Versuchsreihe 1 und 2 einen deutlichen Gang aufweisen, während sie bei erhöhter Wasserstoffion-Konzentration (Versuchsreihe 3 und 4) innerhalb einer Reihe eine bessere Uebereinstimmung zeigen. Der Einfluß der Wasserstoffion-Konzentration dürfte dadurch zu erklären sein, daß bei höherer Wasserstoffion-Konzentration gewisse Nebenreaktionen zurücktreten, worauf später noch eingegangen wird. Eine weitere Erhöhung der Salzsäure-Konzentration erschien nicht gut möglich, weil dadurch das Jodid leicht direkt durch Chromsäure oxydiert werden kann. Jedenfalls ist aus den Werten deutlich zu erkennen, daß der Vorgang der Oxydation einfach proportional den Konzentrationen an Ferro- und Jodionen ist. Daraus folgt die Gültigkeit der Differentialgleichung (23) bezw. der grundlegenden Gleichungen (21) und (22); die Einführung einer höheren oder niederen Potenz sowohl in der Ferrosalz- wie der Jodid-Konzentration und die Berechnung der daraus folgenden Werte von (k_3/k_1) und $[H^+] \cdot (k_3/k_1)$ führte zu einer wesentlicheren Inkonstanz.

Aus den Tabellen 1, 5 und 6 geht hervor, daß die Aenderung der Elektrolyt-Konzentration nicht von erheblichem Einfluß ist.

Versuchsreihe 7, 8 und 9 wurden unter Zugabe von Ferrichlorid ausgeführt. Wie ein Vergleich dieser Rei-

hen zeigt, ist eine Aenderung der Ferrichlorid-Konzentration ohne wesentlichen Einfluß auf die Werte von (k_3/k_4) — Versuchsreihe 7 und 8. Da die Ausdrücke (k_3/k_4)[22]) sowohl innerhalb einer Versuchsreihe als auch beim Vergleich der einzelnen Versuchsreihen nebeneinander viel weitgehendere Uebereinstimmung zeigen, als die Werte von $[H^+] \cdot (k_3/k_4)$, sollen sie allein unserer Betrachtung zu Grunde liegen.

Man ersieht deutlich, daß die Ergebnisse verschieden sind von denjenigen ohne anfänglichen Ferrisalzzusatz (vergl. mit Versuchsreihe 1). Nach der Ableitung der Gleichung (27) sollte jedoch Zugabe von Ferrisalz ohne Einfluß sein. Dies ist aber nur bei der höheren Wasserstoffion-Konzentration der Fall, wie ein Vergleich der Versuchsreihen 9 und 3 ergibt. Erhöhung der Wasserstoffion-Konzentration scheint also den gleichen Einfluß zu haben wie eine geringe Zugabe von Ferrichlorid, nämlich eine größere Konstanz der Ausdrücke (k_3/k_4) zu ergeben. Eine Erklärung hierfür kann durch die Betrachtung der Grundgleichungen gegeben werden.

Der Einfluß des Ferrichloridzusatzes kann sich nur auf die Reaktion (15) erstrecken. Durch Erhöhung der Ferrisalz-Konzentration muß die Konzentration des Zwischenproduktes (Cr^V) erniedrigt werden. Wie im nächsten Abschnitt nachgewiesen wird, erleidet die Verbindung des fünfwertigen Chroms in Wasser eine sehr rasche Disproportionierung zu sechs- und dreiwertigem Chrom. Es ist verständlich, daß bei einer geringeren Konzentration des Zwischenproduktes diese Disproportionierung gegenüber den Folgereaktionen (16) und (18) viel weniger ins Gewicht fällt. Dann ist auch eine Erhöhung der Wasserstoffion-Konzentration ohne erheblichen Einfluß (Versuchsreihe 8 und 9).

Auch die bessere Konstanz der Ausdrücke $(k_3\, k_4)$ in den Versuchsreihen ohne anfänglichen Ferrisalzzusatz, aber höherer Wasserstoffion-Konzentration (Versuchsreihe 3 und 4) sowie ihre bessere Uebereinstimmung mit den Werten der Versuchsreihen 7 bis 9 können im Sinne einer Disproportionierung einer Nebenreaktion erklärt werden. Hierfür kommen folgende Möglichkeiten in Frage:

[22]) Bemerkt sei noch, daß die geringen Versuchsfehler bei den ersten und letzten Versuchen jeder Reihe den größten Einfluß haben, was bei der Beurteilung der einzelnen Reihen wohl zu berücksichtigen ist.

1) Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (15) ist in dem Sinne von der Wasserstoffion-Konzentration abhängig, daß höhere Wasserstoffion-Konzentration eine Verminderung der Konzentration an fünfwertigem Chrom zufolge hat.

2) Die Disproportionierung des fünfwertigen Chroms verläuft bei kleiner Wasserstoffion-Konzentration rascher, was sich auch daraus erkennen läßt, daß in diesem Falle die gebildete Jodmenge abnehmen oder die verbrauchte Menge Natriumthiosulfat kleiner sein muß, was sich in Uebereinstimmung hiermit aus den einzelnen Versuchen der Versuchsreihen 1 bis 4 ergibt.

3) Die Folgereaktionen (16) und (18) (Reaktionen des fünfwertigen Chroms mit Ferrosalz und Jodid) verlaufen bei höheren Wasserstoffion-Konzentrationen rascher.

Wahrscheinlich ist der Einfluß der Wasserstoffion-Konzentration im Sinne einer Zurückdrängung der Disproportionierung durch das Zusammenwirken mehrerer der genannten Faktoren bedingt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Inkonstanz der Werte ($k_3\, k_4$) in den Versuchsreihen 1, 2, 5 und 6 auf die rasche Disproportionierung des fünfwertigen Chroms zurückgeführt werden kann. Dieser störenden Nebenreaktion wirkt einerseits Erhöhung der Wasserstoffion-Konzentration und anderseits geringer Zusatz von Ferriion entgegen. Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Versuchsreihen 3, 4, 7, 8 und 9, so ergibt sich eine befriedigende Konstanz der Werte von (k_3/k_4) und damit ein Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsschemas. Gleichzeitig kann geschlossen werden, daß die Reaktionen (16) und (18) in demselben Maße von der Wasserstoffion-Konzentration abhängen, da sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ($k_3\, k_4$) hiervon unabhängig erweist.

5. Über das Verhalten der Verbindungen des fünfwertigen Chroms.

Um das angenommene Reaktionsschema weiterhin zu prüfen, bezw. um aus dem Verhältnis von (k_3/k_4) weitere Aussagen machen zu können, sollte die Reaktion einer geeigneten isolierten Verbindung des fünfwer-

tigen Chroms mit Ferrosalz-Jodid-Gemischen untersucht werden. Solche Verbindungen sind die von *F. Hein*[23]) dargestellten Phenylverbindungen. Diese eignen sich jedoch hierfür nicht, da die Lösung der organischen Bindung verhältnismäßig langsam und die Zersetzung nach verwickelter Reaktionsgleichung verläuft. Da ferner die Chromsauerstoffverbindungen, die zwischen den Oxydationsstufen CrO_3 und Cr_2O_3 liegen, wohl als Chromichromate aufzufassen sind[24]), kommen nur noch die Verbindungen vom Typus MeCl. $CrOCl_3$ (MeCl = Kaliumchlorid, Pyridiniumhydrochlorid, Chinoliniumhydrochlorid) in Frage, die von *R. F. Weinland*[25]) und seinen Mitarbeitern dargestellt wurden.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Pyridinium-Oxotetrachlorochromanat ($CrOCl_3.C_5H_5N.HCl$) verwendet. Es wurde gemäß den Angaben von *R. F. Weinland* und *M. Fiederer* hergestellt. 600 ccm Eisessig wurden in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt. Dann wurden in 500 ccm des so vorbereiteten Eisessigs 10 g Chromtrioxyd CrO_3 durch längeres Schütteln gelöst; zu den übrigen 100 ccm wurden 12 g Pyridin gegeben und auf Zimmertemperatur abgekühlt. 35 Minuten nach Herstellung der Chromtrioxydlösung wurden beide Lösungen zusammengegossen. Das Salz schied sich sogleich in rotbraunen Plättchen ab, befördert durch Abkühlung; es wurde über Glaswolle abgenutscht, auf einem Tonteller kurz abgepreßt und über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Es wurden 19 g des Salzes gewonnen; da die theoretische Ausbeute, berechnet auf CrO_3, 29 g beträgt, ergibt sich hieraus eine prozentuale Ausbeute von 65 Prozent.

Die Analyse des Salzes lieferte in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von *R. F. Weinland* und *M. Fiederer* folgende Werte: Der Gesamtchromgehalt wurde nach der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Methode bestimmt und ergab als Resultate 18,72 Proz., 18,74 Proz., 18,73 Proz., im Mittel also 18,73 Proz.; nach der Formel berechnet er sich zu 17,94 Proz. Chrom.

[23]) Ber. Dtsch. chem. Ges. *54*, 1905, 2708, 2727 (1921); *F. Hein* und *O. Schwartzkopf*, Ber. Dtsch. chem. Ges. *57*, 8 (1924).

[24]) Vergl. u. a. *A. Simons* und *Th. Schmid*, Ztschr. anorg. allg. Chem. *153*, 191 (1926).

[25]) *R. F. Weinland* u. *W. Fridrich*, Ber. Dtsch. chem. Ges. *38*, 3784 (1905); *R. F. Weinland* und *M. Fiederer*, Ber. Dsch. chem. Ges, *39*, 4042 (1906); *40*, 2090 (1907).

Unter der Annahme der Fünfwertigkeit des Chroms in der zu analysierenden Verbindung und des Ueberganges in die dreiwertige Oxydationsstufe ergab die oxydimetrische Bestimmung im Mittel einen Gehalt von 17,51 Proz., was ebenfalls mit dem theoretischen Wert von 17,94 Proz. hinreichend übereinstimmen dürfte.

Nun sollten die Versuchsreihen, wie sie mit Dichromatlösung durchgeführt worden waren, mit Lösungen von Pyridinium-Oxotetrachlorochromanat wiederholt werden. Dabei zeigte sich aber, daß dieses Salz in Wasser eine fast augenblickliche Zersetzung erleidet. Diese Unbeständigkeit geht aus folgenden Versuchen über sein Verhalten zu Kaliumjodidlösungen bei verschiedenen Wasserstoffion-Konzentrationen hervor. Als Lösungsmittel für das Salz wurde Eisessig[20])gewählt. Da sich dieser nicht frei von reduzierenden Verunreinigungen zeigte, wurde er längere Zeit mit Kaliumdichromat (3:100) am Rückflußkühler gekocht und dann destilliert. Die Lösungsgeschwindigkeit des Salzes in dem so gereinigten Präparat war ziemlich klein. Eisessig wurde deshalb mit $CrOCl_3.C_5H_5N.HCl$ geschüttelt, abgegossen und dann der Gehalt jeweils bestimmt, indem analog der Methode zur Bestimmung der Chromsäure 10 ccm der Eisessiglösung in eine angesäuerte Kaliumjodidlösung einpipettiert und das ausgeschiedene Jod mit n 200 Natriumthiosulfatlösung titriert wurde. Die Abnahme des Oxydationsvermögens des Salzes in reinem Eisessig war nur verhältnismäßig geringfügig.

Zeit	Verbrauch an n/200 Natriumthiosulfatlösung
0 Stunden	22,20 ccm
1 „	21,85 „
2 „	21,50 „
4 „	21,20 „

Doch wurde jeweils eine möglichst frisch bereitete Lösung benützt.

Es wurden folgende drei Versuchsreihen über das Verhalten von Pyridinium-Oxotetrachlorochromanat zu Kaliumjodidlösungen bei verschiedenen Wasserstoffion-Konzentrationen angestellt.

Versuchsreihe 1. 10 ccm einer Lösung des Salzes $CrOCl_3.C_5H_5N.HCl$ in Eisessig wurden unter lebhaftem

[20]) Als Lösungsmittel für kryoskopische Untersuchungen empfohlen von *R. F. Weinland* und *W. Fridrich*, loc. cit.

Umschwenken in 100 ccm einer Kaliumjodid haltigen 5-prozentigen Natriumphosphatlösung ($Na_2HPO_4.12H_2O$) gegeben; nach 1 Minute erfolgte die Titration des freigemachten Jods mit n/200 Natriumthiosufatlösung; sodann wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederum titriert.[27])

Kaliumjodidmenge	Verbrauch an n/200 Natriumthiosulfatlösung	
	1. Titration	insgesamt
0,2 g	3,16 ccm	30,30 ccm
0,5 g	4,35 ccm	29,35 ccm
1,0 g	5,30 ccm	29,20 ccm
2,0 g	6,30 ccm	29,50 ccm
3,0 g	7,25 ccm	29,20 ccm

Bei Zugabe einer Verbindung des sechswertigen Chroms wird unter diesen Bedingungen kein Jod freigemacht. Es muß also in dem Salz eine andere Oxydationsstufe vorliegen, die höher als die dreiwertige ist. Anderseits zeigte sich keine Jodabscheidung mehr, wenn zu der reinen Phosphatlösung zuerst das Chromsalz, darauf sofort das Kaliumjodid zugegeben wurde. Es findet also eine augenblickliche Disproportionierung in Wasser statt, die nach der Gleichung

$$3\,Cr^{V} \longrightarrow 2\,Cr^{VI} + Cr^{III} \qquad (28)$$

verlaufen muß. Tatsächlich ist die nach dem Ansäuern entstandene Menge Jod ungefähr gleich dem Gesamtoxydationswert in saurer Lösung, der nach der oben erwähnten Methode durch einen Natriumthiosulfatverbrauch von 28,10 ccm bestimmt wurde. Infolge der raschen Disproportionierung können aus der Jodabscheidung bei der 1. Titration keine weiteren Schlüsse auf die Oxydationsstufe des Salzes gezogen werden. Doch zeigt sich, daß bei größerer Jodid-Konzentration mehr Jod frei wird, was mit der Anschauung in Uebereinstimmung steht, daß die Lösung des Salzes nur im ersten Augenblick des Einfliessens in Wasser als fünfwertiges Chrom wirkt.

Versuchsreihe 2. Wird die Lösung in Eisessig zunächst in 60 ccm n/3 Schwefelsäure gegeben und diese Mischung sogleich unter lebhaftem Umschwenken in eine

[27]) Das nachträgliche Ansäuern der Lösung liefert infolge des Gehaltes an Thetrathionat von der ersten Titration her nur angenäherte Werte für den Gesamtoxydationswert der Lösung.

Kaliumjodid-Natriumbikarbonatlösung bezw. Kaliumjodid-Natriumphosphatlösung einpipettiert, so wird Jod in meßbarer Menge überhaupt nicht freigemacht.

Versuchsreihe 3. 10 ccm einer Lösung des Salzes $CrOCl_3.C_5H_5N.HCl$ in Eisessig wurden unter lebhaftem Umschwenken in 200 ccm einer Lösung einpipettiert, deren Gehalt an Kaliumchlorid 1,0 Mol Liter, an Salzsäure 0,02 Mol/Liter betrug (entsprechend den Versuchen über die Einwirkung von sechswertigem Chrom auf Ferrosalz-Jodidgemische).

Konzentration an Kaliumjodid Mol/Liter	Verbrauch an n/200 Natriumthiosulfatlösung ccm
0,004	1,75
0,008	2,15
0,06	5,55

In saurer Lösung wurde ein Gesamtverbrauch von 24,20 ccm n/200 Natriumthiosulfatlösung gefunden.

Intensive maschinelle Rührung und Verwendung von Acetophenon[28]) als Lösungsmittel sowie Zugabe von festem Salz, das sich allerdings sowohl in Eisessig, als auch in Wasser nur sehr langsam löst, brachten gleichfalls keine prinzipiellen Aenderungen.

Aus diesen Versuchen folgt zunächst, daß die von *R. F. Weinland* und seinen Mitarbeitern dargestellten Salze tatsächlich als Verbindungen mit fünfwertigem Chrom anzusprechen sind. Sie können weder als Verbindungen mit sechs- und dreiwertigem Chrom, noch etwa als Chloradditionsprodukte an Chromiverbindungen aufgefasst werden.

Weiterhin geht aus den Versuchen hervor, daß die Disproportionierung des Pyridinium-Oxotetrachlorochromanats zu Verbindungen des sechs- und dreiwertigen Chroms in Wasser fast augenblicklich verläuft, sodaß eine rationelle Untersuchung der Einwirkung auf Ferrosalz-Jodid-Gemische nicht möglich ist.

---

[28]) Als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke empfohlen von *R. F. Weinland* und *M. Fiederer*, Ber. Dtsch. chem. Ges., *40*, 2090 (1907).

II. Untersuchungen über o-Benzoesäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoesäure im Hinblick auf die praktische Verwendung des Saccharins als Süßstoff.

1. Bisherige Untersuchungen und Problemstellung.

Die Süssungsmittel beanspruchen bei der menschlichen Ernährung in ihrer Eigenschaft als Würzstoffe, deren ernährungsphysiologische Bedeutung erst in den letzten 20 Jahren richtig erkannt worden ist, großes, praktisches und wissenschaftliches Interesse. Die lebensmittelchemische Betrachtung dieser Stoffe führt zu einer Gruppierung nach zwei Klassen. Auf der einen Seite stehen die „natürlichen Süssungsmittel" (Rohr- und Rübenzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker, Milchzucker, Malzzucker, Stärkezucker, Honig), die gleichzeitig hochwertige Nährstoffe darstellen und die im Laufe einer Jahrhunderte langen praktischen Verwendung die Süssungsmittel schlechthin und der Gradmesser dafür geworden sind. Zur anderen Klasse gehören die „künstlichen Süßstoffe" (Saccharin und Dulcin), die bei einem außerordentlich hohen Süssungsgrad lediglich Würzstoffe sind. Ausgehend von der Anschauung, daß zwischen dem Aufbau einer Verbindung und ihrem geschmacksphysiologischen Verhalten Beziehungen bestehen, hat es nicht an Versuchen in dieser Richtung gefehlt[29]), ohne daß ein Zusammenhang zwischen den beiden chemisch heterogenen Stoffklassen der natürlichen und künstlichen Süßstoffe bisher gefunden wurde.

Der Vielheit der Anforderungen, die an ein süßes Würzmittel von praktischer Verwendbarkeit gestellt werden, entsprechen im weitgehenden Maße die natürlichen Süssungsmittel. Gegenüber ihrer überragenden

[29]) Vergl. *G. Cohn*, Die organischen Geschmacksstoffe, Berlin 1914.

Bedeutung treten Saccharin und Dulcin zurück, die infolge ihres anders gearteten Verhaltens mit ersteren nicht unmittelbar verglichen werden können. Beide Gruppen müssen vielmehr als Parallel-Würzstoffe mit jeweils charakteristischer Eigenart aufgefaßt werden. Wenn auch die Zeiten des Zuckermangels überwunden sind, wo die künstlichen Süßstoffe bei der Würzung der Lebensmittel als Ersatz herangezogen werden mußten, so ist ihnen auch heute noch ein gewisser Anwendungsbereich vorbehalten (Zuckerkrankheit, Geschmacksverbesserung von Arzneien und diätetischen Mitteln, Herstellung von Limonadensirupen, von obergärigen Bieren usw.). Der Aufklärung ihrer chemischen Eigenart kommt daher auch über das rein wissenschaftliche Interesse hinaus eine praktische Bedeutung zu, die sich insbesondere auf die Frage nach dem Verhalten bei der küchenmässigen Herstellung von Lebensmitteln erstreckt.

Was die Vorgänge anlangt, die sich unter diesen Bedingungen am Dulcin, dem p-Phenethylcarbamid, vollziehen, so ist darüber nach den Untersuchungen von *H. Dünwald*[30]) weitgehende Klarheit geschaffen. Es findet beim Erhitzen in wässriger Lösung auf etwa 100° C primär ein Zerfall einerseits in p-Phenetidin und Cyansäure, andrerseits in Ammoniak und p-Phenetylisocyanat statt. Die Zwischenprodukte Cyansäure und p-Phenethylisocyanat unterliegen sekundär der Hydrolyse zu Ammoniak, p-Phenetidin und Kohlendioxyd. Hauptsächlich in essigsaurer Lösung und bei genügender Konzentration an p-Phenetidin bildet sich außerdem aus letzterem Stoff und aus p-Phenethylisocyanat das Di-p-Phenethylcarbamid.

Von größerer praktischer Bedeutung als p-Phenethylcarbamid ist o-Benzoesäuresulfinid (Saccharin), insbesondere aber sein Natriumsalz, welch letzteres sich durch leichte Löslichkeit in Wasser, sehr hohen Süssungsgrad und eine relativ große Beständigkeit beim Erhitzen auszeichnet.

Was das Verhalten von o-Benzoesäuresulfinid beim Erhitzen in stark saurer oder alkalischer Lösung anlangt, so liegen hierüber folgende qualitative Untersuchungen vor. Nach *C. Fahlberg* und *I. Remsen*[31]) entstehen bei der

[30]) *H. Dünwald,* Inaugural-Dissertation, München, Universität, 1927; vergl. auch *C. Wagner,* Habilitationsschrift, München 1927.
[31]) Ber. Dtsch. chem. Ges. *12,* 469 (1879).

Oxydation von o-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung Salze der o-Sulfaminbenzoesäure, in saurer Lösung die o-Sulfobenzoesäure, während sich in neutraler Lösung Anhydrosulfaminbenzoesäure, das o-Benzoesäuresulfinid, bildet. Auf Grund weiterer Untersuchungen nahmen *C. Fahlberg* und seine Mitarbeiter[32]) an, daß primär zunächst o-Benzoesäuresulfinid bei der Oxydation entsteht. Während dieses Reaktionsprodukt in neutraler Lösung bestehen bleibt, wird es in saurer oder alkalischer Lösung sekundär hydrolysiert. Dabei kommt es bei Gegenwart von Alkali zur Bildung von o-sulfaminbenzoesauren Salzen, bei Gegenwart von Säure zur Bildung des sauren Ammoniumsalzes der o-Sulfobenzoesäure. Bei letzterer Reaktion wurde o-Sulfaminbenzoesäure als Zwischenprodukt angenommen. Der Zusammenhang dieser drei Stoffe läßt sich folgendermassen schematisch darstellen:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}NH + H_2O \xrightarrow[\text{Lösung}]{\text{alkal.}} C_6H_4\begin{cases}COOH\\SO_2NH_2\end{cases} \qquad (1)$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}NH + H_2O \xrightarrow[\text{Lösung}]{\text{saure}} C_6H_4\begin{cases}COOH\\SO_2NH_2\end{cases} +$$

$$+ H_2O \xrightarrow[\text{Lösung}]{\text{saure}} C_6H_4\begin{cases}COOH\\SO_2ONH_4\end{cases} \qquad (2)$$

In der Bildung des sauren o-sulfobenzoesauren Ammoniums hat man ein Mittel in der Hand, den Gehalt einer Lösung an o-Benzoesäuresulfinid zu ermitteln. Falls keine o-Sulfaminbenzoesäure vorhanden ist, führt man durch Kochen mit starker Säure die vollständige Verseifung durch und bestimmt das gebildete Ammoniak nach der Destillation mit Natronlauge. Auf diesem Verfahren beruhen die meisten analytischen Methoden zur Wertbestimmung des handelsüblichen Saccharins. Als wesentlichste Verunreinigung findet sich darin von der Darstellung her die p-Sulfaminbenzoesäure. Sie stört indessen nicht, da sie unter den Versuchsbedingungen nicht verändert wird.[33])

Von den verschiedenen für diesen Zweck ausgearbeiteten Methoden seien kurz die hauptsächlichsten er-

[32]) *C. Fahlberg* und *R. List*, Ber. Dtsch. chem. Ges. *21*, 242 (1888).
C. Fahlberg und *P. Barge*, Ber. Dtsch. chem. Ges. *22*, 754 (1889).
I. Remsen und *W. M. Burton*, Amer. chem. Journ. *11*, 403 (1889).
[33]) *I. Remsen* und *A. M. Muckenfuß*, Amer. chem. Journ. *18*, 349 (1896).

wähnt. Nach *I. Remsen* u. *W. M. Burton*[34]) wird o-Benzoesäuresulfinid mit verdünnter Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler verseift und dann auf ein geringes Volumen eingedampft, wobei sich die nicht veränderte schwer lösliche p-Sulfaminbenzoesäure ausscheidet. Sie wird abfiltriert und zur Wägung gebracht. Das Filtrat und die Waschwässer werden zur Trockene eingedampft und der Rückstand gewogen. Er besteht aus dem sauren Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoesäure und dem sauren o-sulfobenzoesauren Kalium, welch letzteres früher als Verunreinigung im Handelssaccharin meist enthalten war. Nun wird der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und das erhaltene Kaliumsulfat bestimmt, woraus sich die Menge des sauren o-sulfobenzoesauren Kaliums ergibt. Aus der Differenz mit der Gesamtmenge des Eindampfungsrückstandes erhält man den Wert des sauren o-sulfobenzoesauren Ammoniums bezw. durch Umrechnung des ursprünglich vorhandenen o-Benzoesäuresulfinids.

E. E. Reid[35]) führt die Verseifung des o-Benzoesäuresulfinids mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit verdünnter Salzsäure im lebhaft siedenden Wasserbad durch, wobei er in letzterem Falle auf ein kleines Volumen eindampft. Aus dem gebildeten sauren o-sulfobenzoesauren Ammonium wird dann das Ammoniak nach der Zugabe von Aetznatron im Ueberschuß abdestilliert, in Salzsäure aufgefangen und titrimetrisch ermittelt.

Ebenfalls durch mehrstündiges Erhitzen im lebhaft siedenden Wasserbad mit etwa 70-prozentiger Schwefelsäure wird das o-Benzoesäuresulfinid nach der Methode von *R. Hefelmann*[36]) zu dem sauren o-sulfobenzoesauren Ammonium verseift. Nach längerem Stehen scheidet sich die etwa vorhandene p-Sulfaminbenzoesäure ab; sie wird abfiltriert und für sich bestimmt. Das Filtrat wird in einen Meßkolben gespült, bis zur Marke aufgefüllt, und ein bestimmter Bruchteil davon mit überschüssigem Magnesiumoxyd zur Ammoniakbestimmung der Destillation unterworfen.

Eine andere Methode geben *H. D. Richmond* und *C. A. Hill*[37]) an, die sogen. Alkali-Säure-Methode, die vor

[34]) loc. cit.
[35]) Amer. chem. Journ. *21*, 461 (1899).
[36]) Pharmaz. Zentralhalle *35*, 105 (1894).
[37]) Journ. Soc. chem. Ind. *37*, 236 T (1918).

allen den Vorteil haben soll, viel weniger Zeit zur Verseifung in Anspruch zu nehmen. o-Benzoesäuresulfinid wird zunächst mit 7,5 n Natronlauge 2 Minuten zum Sieden erhitzt, dann konzentrierte Salzsäure zugegeben und weitere 50 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen erfolgt die Destillation des Ammoniaks und seine Bestimmung.

Neben dieser (englischen) Methode findet hauptsächlich die im Deutschen Reichsgesundheitsamt ausgearbeitete Analysenvorschrift Anwendung[38]). Darnach ist die Hydrolyse des Benzoesäuresulfinids nach zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 20-prozentig) vollständig. Das gebildete Ammoniak wird nach der Destillationsmethode titrimetrisch ermittelt.

Im Prinzip fußen die vorgenannten Bestimmungsarten auf der gleichen Grundlage. Einerseits erleidet o-Benzoesäuresulfinid beim Erhitzen mit starken Säuren eine vollständige Hydrolyse zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium, anderseits wird p-Sulfaminbenzoesäure, die in Handelspräparaten von der Darstellung her meist als Verunreinigung vorhanden ist, unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. In eine nähere Kritik der einzelnen Methoden soll erst später eingetreten werden. Vergleicht man aber die jeweils angegebenen Reaktionszeiten und die Säurekonzentrationen, die für den vollständigen Ablauf der Hydrolyse als möglich betrachtet werden, so ergibt sich eine gewisse Unklarheit. Diese erstreckt sich sowohl auf die Geschwindigkeit der Verseifung des o-Benzoesäuresulfinids als auch auf deren Abhängigkeit von der Wasserstoffion-Konzentration.

Nicht nur bei der Wertbestimmung des Saccharins, sondern auch bei seiner praktischen Verwendung spielt die Umwandlung in o-Sulfaminbenzoesäure bezw. in saures o-sulfobenzoesaures Ammonium eine Rolle, da beide Reaktionsprodukte nicht süß schmecken und somit ein Rückgang in der Intensität des süßen Geschmackes zu befürchten ist. Mit dieser Frage haben sich *K. Täufel* und *J. Naton*[39] näher beschäftigt. Sie kamen auf Grund ausführlicher Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß bei der praktischen Verwendung von o-Benzoesäuresulfinid-

[38]) Ztschr. Unters. Lebensmittel *6*, 861 (1903).

[39]) Ztschr. angew. Chem. *39*, 224 (1926); vergl. ferner *K. Täufel*, Habilitationsschrift München 1925.

Natrium zum Süßen von Lebensmitteln unter den Bedingungen der küchenmässigen Zubereitung nicht mit einer wesentlichen Hydrolyse dieses Süßstoffes zu o-Sulfaminbenzoesäure bezw. zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium zu rechnen ist. In stärker saurer Lösung jedoch sowie bei längerer Erhitzenszeit kann diese Umsetzung allerdings merkliche Fortschritte machen.

Wenn auch auf Grund der vorstehenden, aus der Literatur sich ergebenden Zusammenstellung der Verlauf der Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid in großen Zügen festgestellt ist, so fehlt doch eine genauere Kenntnis über den Reaktionsmechanismus, insbesondere über die dabei stattfindenden Einzelreaktionen. Es war Aufgabe der vorliegenden Arbeit, im Hinblick auf die praktische Bedeutung, die der Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid sowohl für seine analytische Bestimmung als auch für seine Verwendung als Süßstoff bei der Süssung von Lebensmittteln zukommt, den Mechanismus jener Reaktion näher zu untersuchen, sowie den Ablauf der einzelnen Teilreaktionen insbesondere in Abhängigkeit von der Wasserstoffion-Konzentration aufzuklären.

2. Präparatives.

Die Durchführung der kinetischen Versuche setzte die Verwendung analysenreiner Stoffe voraus. Die im Handel befindlichen Präparate enthalten meist noch geringe Mengen von Verunreinigungen, die, was das o-Benzoesäuresulfinid anlangt, von der Darstellung her hauptsächlich in p-Sulfaminbenzoesäure und dem Anhydrid der o-Sulfaminbenzoesäure bestehen. Ihre vollständige Entfernung bereitet wegen des verwandten chemischen Charakters mit dem o-Benzoesäuresulfinid und seinen Hydrolysierungsprodukten einige Schwierigkeit.

a) Reinigung von o-Benzoesäuresulfinid.

Die Reinigung von o-Benzoesäuresulfinid wurde entsprechend einem von *H. D. Richmond* und *C. A. Hill*[40]) angegebenen Verfahren durchgeführt. Man löst reines Handelssaccharin[41]) (o-Benzoesäuresulfinid) in etwas

[40]) loc. cit.

[41]) o-Benzoesäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoesäure wurden von der Firma *v. Heyden*, Radebeul-Dresden, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

weniger als der berechneten Menge Natriumbikarbonat auf und filtriert von dem geringen Rückstand ab. Das Filtrat wird mit 10 prozentiger Salzsäure angesäuert, wodurch sich der größte Teil des ziemlich schwer löslichen o-Benzoesäuresulfinids ausscheidet. Durch Umkristallisieren aus Aceton wird es in großen glänzenden Kristallen erhalten. Der Schmelzpunkt beträgt 225° C (unkorrigiert).

b) Darstellung von o-Sulfaminbenzoesäure.

Zur Darstellung von reiner o-Sulfaminbenzoesäure[42]) wurde die bei den kinetischen Versuchen beobachtete Tatsache benützt, daß o-Benzoesäuresulfinid beim Kochen in alkalischer Lösung in o-Sulfaminbenzoesäure umgewandelt wird, ohne daß dabei gleichzeitig saures o-sulfobenzoesaures Ammonium entsteht. Wie weiter unten noch gezeigt wird, kann durch genügende Hydroxylion-Konzentration das Gleichgewicht so weit zu Gunsten der o-Sulfaminbenzoesäure verschoben werden, daß o-Benzoesäuresulfinid weder durch den Geschmack noch durch sonstige Methoden mehr nachgewiesen werden kann. Man verfährt zweckmässig folgendermaßen. Reines Handelssaccharin vom Schmelzpunkt 219 bis 220° C wird mit 2,5 n Natronlauge 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; nach dem Neutralisieren und Verdünnen darf kein süßer Geschmack mehr wahrgenommen werden. Nach dem Erkalten wird von dem geringen Rückstand abfiltriert und unter Abkühlen mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedene o-Sulfaminbenzoesäure wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Nach dem teilweisen Verdampfen des Alkohols scheidet sie sich in farblosen prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 156° C ab. Bei einem nochmaligen Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 157° C (unkorrigiert).

c) Darstellung von saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium.

Um das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoesäure darzustellen, wurde das von *K. Täufel* und *J. Na-*

[42]) Vergl. auch: *W. A. Noyes*, Amer. chem. Journ. *8*, 176 (1887); *C. Fahlberg* und *R. List*, Ber. Dtsch. chem. Ges. *21*, 245 (1888).

ton[43]) ausgearbeitete Verfahren angewandt. Es wurden wechselnde Mengen von o-Benzoesäuresulfinid (jeweils etwa 10 g) unter Zusatz von etwa 20 ccm Wasser im Einschmelzrohr erhitzt. Im Verlauf von etwa einer Stunde wurde die Temperatur auf 220 bis 240° C gebracht und 2 Stunden darauf erhalten. Nach dem Erhitzen war vollständige Lösung eingetreten. Die klare noch etwas süß schmeckende Reaktionsflüssigkeit wurde auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Sie erstarrte beim Abkühlen zu einem Kristallbrei, dessen Mutterlauge nach weiterem Eindampfen eine zweite Fraktion ergab. Die abgesaugten Kristalle wurden zunächst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether getrocknet. Man erhält auf diese Weise das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoesäure in farblosen, sehr leicht wasserlöslichen rhombischen Kristallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 265° C (unkorrigiert); beim Schmelzpunkt bräunt sich die Substanz etwas. Aus 24 g o-Benzoesäuresulfinid wurden insgesamt 25 g saures o-sulfobenzoesaures Ammonium erhalten, entsprechend 87 Prozent der theoretisch möglichen Ausbeute.

3. Analytische Bestimmungsmethoden der Reaktionsteilnehmer.

Zur Durchführung der kinetischen Versuche war es nötig, jeweils die Konzentrationen der einelnen Reaktionsteilnehmer zu bestimmen. Was das saure o-sulfobenzoesaure Ammonium anlangt, so konnte es durch Destillation des Ammoniaks mit Natronlauge ermittelt werden. Die Anfangskonzentration an reagierender Substanz ist bekannt. Es handelte sich also noch darum, den jeweiligen Gehalt der Reaktionsflüssigkeit entweder an o-Benzoesäuresulfinid oder an o-Sulfaminbenzoesäure zu bestimmen. Hierzu eignen sich die schon erwähnten analytischen Verfahren der quantitativen Kennzeichnung von o-Benzoesäuresulfinid nicht, da sie auf der Hydrolyse des Saccharins zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium beruhen. Auch die sonst ausgearbeiteten Methoden kommen nicht in Betracht, wie die nachstehenden Ausführungen zeigen.

[43]) loc. cit.

Die eine Gruppe der Nachweisverfahren, die hauptsächlich in der Lebensmitttelchemie Anwendung findet, gründet sich auf die Extraktion des o-Benzoesäuresulfinids mit geeigneten Lösungsmitteln. *M. Klostermann* und *K. Scholta*[44]) u. a. schütteln das angesäuerte Untersuchunsmaterial mit einem Gemisch von Aether und Petroläther aus. Handelt es sich um die Bestimmung von o-Benzoesäuresulfinid neben Salicylsäure, so wird nach *A. Bianchi* und *E. di Nola*[45]) Aether-Benzol zur Extraktion verwendet; zur Trennung von Benzoesäure wird nach *E. Schowalter*[46]) und *G. Reif*[47]) die Ausschüttelung mit Aether und Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Auch andere Lösungsmittel wie Xylol, Essigester usw. finden vereinzelt Anwendung. Das ausgeschüttelte o-Benzoesäuresulfinid wird nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und nach Aufnahme des Rückstandes mit Wasser acidimetrisch titriert. *A. Herzfeld* und *Reischauer*[48]) schlagen einen anderen Weg ein; sie führen das extrahierte o-Benzoesäuresulfinid in das Natriumsalz über und schmelzen dieses mit Kaliumnitrat. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und das aus dem Schwefel des o-Benzoesäuresulfinids gebildete Sulfation mit Bariumchlorid gefällt. Da die in Betracht kommenden Extraktionsmittel neben o-Benzoesäuresulfinid auch gleichzeitig o-Sulfaminbenzoesäure u. o-Sulfobenzoesäure lösen, also jene Stoffe, die bei der Hydrolyse des Süßstoffes entstehen, schließt sich hier die Verwendung einer Extraktionsmethode aus.

Eine weitere Methode ist das jodometrische Verfahren nach *Ch. Proktor*[49]); es beruht darauf, daß o-Benzoesäuresulfinid aus einer Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat Jod frei macht, das titrimetrisch bestimmt werden kann. Da aber o-Sulfaminbenzoesäure bezw. o-Sulfobenzoesäure die gleiche Eigenschaft zeigen, konnte auch dieses Verfahren bei den auszuführenden Versuchen nicht angewendet werden.

Außerdem wäre an eine acidimetrisch-titrimetrische Bestimmung der drei Reaktionsteilnehmer nebeneinan-

[44]) Ztschr. Unters. Lebensmittel *31*, 67 (1916).
[45]) Ztschr. Unters. Lebensmittel *21*, 119 (1911).
[46]) Ztschr. Unters. Lebensmittel *38*, 185 (1919).
[47]) Ztschr. Unters. Lebensmittel *46*, 217 (1923).
[48]) Vergl. *O. Beyer*, Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin, Zürich 1918, Seite 72.
[49]) Journ. chem. Soc. London *87*, 242 (1905).

der zu denken. Eine solche stufenweise Titration setzt aber voraus, daß die Dissoziationskonstanten der einzelnen Komponenten sich in ihrer Größenordnung wesentlich unterscheiden. Da dies nicht zutrifft, werden die 3 Stoffe nicht nacheinander sondern nebeneinander neutralisiert und die Aequivalenzpunkte sind nicht durch einen p_H-Sprung scharf angezeigt[50]). Diese Erwägungen lehren, daß die unmittelbare Titration der drei Säuren nebeneinander nicht möglich ist.

a) Titrimetrische Ermittlung von o-Benzoesäuresulfinid mit Hilfe von Silbernitrat.

Schließlich wurde eine Methode zur Bestimmung von o-Benzoesäuresulfinid in der Schwerlöslichkeit seines Silbersalzes gefunden, das in neutraler Lösung fast quantitativ ausfällt, während unter den gleichen Umständen die Silbersalze der o-Sulfaminbenzoesäure und der o-Sulfobenzoesäure leicht löslich sind.

Ein auf dieser Tatsache beruhendes fällungsanalytisches Verfahren wurde schon von *U. Patienti*[51]) angegeben. Die neutrale Lösung des Saccharin-Natriums wird mit einigen Tropfen neutraler Kaliumbromatlösung als Jndikator versetzt und mit Silbernitratlösung bis zum Farbumschlag titriert. Bei der Anwendung dieser Methode ergaben sich für das o-Benzoesäuresulfinid Werte, die mehr als 10 Prozent zu klein waren. Gleichzeitig zeigte sich, daß in konzentrierteren Lösungen die Resultate günstiger ausfallen. Da es sich bei den kinetischen Versuchen um teilweise geringe Konzentrationen an o-Benzoesäuresulfinid handelte, wurde das Verfahren modifiziert. Ausgehend von der Tatsache, daß dabei das Defizit auf die relativ noch große Löslichkeit des o-Benzoesäuresulfinid-Silbers zurückzuführen ist, wurde versucht, dieselbe unter Vermeidung eines allzu großen Flüssigkeitsvolumens und durch Anwendung von überschüssigem Silbernitrat herabzusetzen.

Es wird bei den kinetischen Versuchen zweckmäßig folgendermassen verfahren. Die Reaktionsflüssigkeit wird nach dem Erhitzen und Abkühlen quantitativ in ein 100 ccm Meßkölbchen gespült. Zur Neutralisation wird sie mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt, Natron-

[50]) Vergl. *K. Täufel* u. *C. Wagner*, Ztschr. angew. Chem. *14*, 133 (1927).
[51]) Boll. chim. farmac. *54*, 97 (1915); vergl. auch *O. Beyer*, loc. cit. S. 67

lauge bis zur beginnenden Rotfärbung zugegeben und mit einem Tropfen Salpetersäure wieder entfärbt. Nun fügt man einen ziemlichen Ueberschuß von Silbernitratlösung (10 ccm bezw. 15 ccm 0,5 n Silbernitratlösung) hinzu und füllt auf 100 ccm auf. Beim Umschwenken ballt sich der Niederschlag von o-Benzoesäuresulfinid-Silber zusammen und ist leicht zu filtrieren. Die ersten Anteile des Filtrates werden verworfen. Von den übrigen werden 50 ccm abpipettiert, mit Eisenalaunlösung und Salpetersäure versetzt und mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung titriert gemäß der Methode zur Bestimmung von Silber nach Volhard.

Tabelle 10

Fällungsanalytische Bestimmungen von o-Benzoesäuresulfinid.

Nr.	Anfangskonzentration an o-Benzoesäuresulfinid-Natrium	Zugegebene Menge 0,5 n Silbernitratlösung	Verbrauchte Menge 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung	Gefundene Menge an o-Benzoesäuresulfinid	
	Mol/Liter	ccm	ccm	Mol/Liter	%
1	2	3	4	5	6
1	0,0500	10	12,58	0,04848	97,36
2	0,1000	15	12,95	0,09696	96,96
3	0,0667	10	8,62	0,06459	96,89
4	0,0100	10	22,50	0,00970	97,0

In der Tabelle 10 ist aus der Reihe der nach diesem Verfahren angestellten Versuche eine Auswahl zum Beleg zusammengestellt. Wie daraus zu erkennen ist, sind die Werte für o-Benzoesäuresulfinid wegen der geringen Löslichkeit des Silbersalzes durchwegs um ca. 3 Prozent zu klein. Es wurde deswegen eine positive Korrektur von 3 Prozent jeweils angebracht.

b) Über die Ammoniakdestillation mittels Magnesiumoxyd.

Bei den auszuführenden Ammoniakbestimmungen wurde zunächst die Methode der Destillation mittels überschüssigem Magnesiumoxyd benutzt, also jenes Verfahren, dessen sich *R. Hefelmann*[52]) bedient. Hierbei

[52]) loc. cit.

stellte sich heraus, daß auch bei der sehr lange fortgesetzten Destillation für Ammoniak Werte erhalten wurden, die auf einen nicht vollständigen Verlauf der Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids bezw. der o-Sulfaminbenzoesäure zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium hindeuteten. Hinzu kam, daß die Werte nicht unerheblichen Schwankungen unterworfen waren; insbesondere bei stark sauren Reaktionsflüssigkeiten, bei deren Alkalischmachung viel Magnesiumoxyd notwendig und deren Konzentration an Magnesiumion deshalb groß war, traten trotz der erwarteten vollständigen Hydrolyse Defizite an Ammoniak von 3—4 Prozent auf. Diese Unregelmässigkeiten verschwanden, als mit überschüssiger Natronlauge destilliert wurde, was hier insofern möglich ist, da, wie diesbezügliche Vorversuche dargetan hatten, weder aus o-Benzoesäuresulfinid noch aus o-Sulfaminbenzoesäure beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak abgespalten wird.

Tabelle 11

Ammoniakdestillation mittels überschüssigem Magnesiumoxyd.

Anfangskonzentration an Ammoniumion 0,04895 Mol/Lit. (ermittelt durch Destillation mit Natronlauge).

Nr.	Zugabe von Magnesiumoxyd auf 200 ccm	Konzentration an Magnesiumion		Gefundene Menge an Ammoniak	
		durch Neutralisation d. Überchlorsäure m. MgO	durch Zugabe von Magnesiumsulfat		
	g	Mol/Liter	Mol/Liter	Mol/Liter	%
1	2	3	4	5	6
1	3	—	—	0,04873	99,55
2	8	—	—	0,04881	99,72
3	3	—	0,42	0,04773	97,51
4	8	0,13	—	0,04787	97,79

Um die Ursache des Versagens der Magnesiumoxyddestillation aufzuklären, worüber unseres Wissens im Schrifttum noch nicht berichtet worden und was für die Wertbestimmung des Saccharins von Bedeutung ist, wurde eine Versuchsreihe aufgestellt, bei der die Konzentration an Magnesiumoxyd variiert, sowie die Mag-

nesiumion-Konzentration teils durch Neutralisieren von viel Säure, teils durch Zusatz von Magnesiumsalz vergrößert wurde. Aus den so erhaltenen Ergebnissen in Tabelle 11 ist zu schließen, daß bei der Destillation des Ammoniaks mittels Magnesiumoxyd nur aus einer etwa neutralen Lösung richtige Werte zu erwarten sind. Ist dagegen eine große Magnesiumion-Konzentration vorhanden, so ist mit einem Fehler von mindestens 2—3 Prozent zu rechnen, obwohl die Destillation des Ammoniaks mit Magnesiumoxyd fast bis zum trockenen Eindampfen fortgesetzt wurde. Eine qualitative Erklärung hierfür ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

Den Vorgang der Ammoniakdestillation mittels Magnesiumoxyd kann man durch die stöchiometrische Gleichung veranschaulichen:

$$2\,NH_4^{\cdot} + Mg^{\cdot} + 2\,OH' \rightleftharpoons 2\,NH_3 + Mg^{\cdot\cdot} + H_2O \quad (3)$$

Die in einer gesättigten Lösung von Magnesiumhydroxyd vorliegenden Hydroxylion-Konzentration ist unter normalen Bedingungen so groß, daß es im Laufe der Destillation gelingt, aus dem undissoziierten Ammoniumhydroxyd das Ammoniak vollständig abzutreiben. Liegen nunLösungen vor,deren Magnesiumion-Konzentration groß ist, so kommt es zu einer Verringerung der Hydroxylion-Konzentration. Dies ist aber gleichbedeutend mit einer Erniedrigung der Konzentration an Ammoniumhydroxyd, d. h. mit einer Verringerung des Partialdruckes des Ammoniaks.

Mit dieser qualitativen Deutung lassen sich die experimentellen Beobachtungen erklären. Es wurde auch versucht, auf verschiedenen Wegen eine quantitative Begründung dafür abzuleiten. Dies führte jedoch zu keinem eindeutigen Ergebnis, was nicht verwunderlich ist, wenn man bedenkt, daß sich im Laufe der fortgesetzten Destillation die Versuchsbedingungen grundlegend ändern. Es erscheint also unmöglich, eine den tatsächlichen Verhältnissen entsprechende Grundlage für die Durchführung der Berechnung zu finden.

4. Die elektrolytische Dissoziation der Reaktionsteilnehmer.

Zum Verständnis und zur Aufklärung des Vorganges der Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid und von o-Sulf-

aminbenzoesäure ist es notwendig, die an dieser Reaktion beteiligten Stoffe im Hinblick auf ihre elektrolytische Dissoziation näher kennen zu lernen und zu charakterisieren.

a) Die Dissoziationskonstante von o-Benzoesäuresulfinid bei der Temperatur des siedenden Wassers.

Die Dissoziationskonstante von o-Benzoesäuresulfinid wird von *A. Hantzsch* und *E. Voegelen*[53]) für 25° C zu $K = 3{,}87.10^{-3}$ angegeben. Dieser Wert ist nach *E. M. Kolthoff*[54]) zu niedrig. Er findet bei 18° in wässriger Lösung eine Dissoziationskonstante von $K = 2{,}5.10^{-2}$, welcher Wert auch von *K. Täufel* und *C. Wagner*[55]) bestätigt wurde. Da die nachstehend beschriebenen kinetischen Versuche bei Siedetemperatur ausgeführt wurden, erschien es wünschenswert, die Dissoziationskonstante des o-Benzoesäuresulfinids für diese Verhältnisse neu zu bestimmen. Hierzu diente die Methode der Messung der elektrischen Leitfähigkeit; aus deren Ergebnissen wurde der Grenzwert des Aequivalentleitvermögens (λ_∞) der gleich der Summe der Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung ist, abgeleitet. Mittels des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes wurde dann die gesuchte Dissoziationskonstante berechnet.

Der Wert für die Beweglichkeit des Wasserstoffions wurde den Arbeiten von *A. A. Noyes* und *J. Jonston*[56]) entnommen, die ihn bei 100° zu 644 bestimmt hatten. Durch graphische Interpolation findet man daraus für die Versuchstemperatur von98,2° (Temperatur des siedenden Wassers in München) den Wert von 639. Der Grenzwert des Aequivalentleitvermögens des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums wurde aus den Ergebnissen einer Messungsreihe bei 98,2° C auf dem Wege der graphischen Interpolation nach dem Kubikwurzelgesetz zu 304 ermittelt. Zieht man davon die Beweglichkeit des Natriumions bei unendlicher Verdünnung ab — sie beträgt nach *J. Jonston*[57]) bei 100° C 155 und bei 98,2° C 152 —

[53]) Ber. Dtsch. chem Ges. *34*, 3142 (1901).
[54]) Rec. Trav. chim. Pays Bas *44*, 629 (1925).
[55]) Ber. Dtsch. chem. Ges. *58*, 909 (1925).
[56]) *A. A. Noyes* u. *J. Jonston*, Journ. Amer. chem. Soc. *31*, 987 (1909); *J. Jonston*, Journ. Amer. chem. Soc. *31*, 1010 (1909).
[57]) Journ. Amer. chem. Soc. *31*, 1010 (1909).

so ergibt sich die Beweglichkeit des o-Benzoesäuresulfinidanions bei unendlicher Verdünnung zu 152. Durch Addition dieses Wertes mit 639 (Beweglichkeit des Wasserstoffions bei unendl. Verdünnung) wird der Grenzwert der Aequivalentleitfähigkeit des o-Benzoesäuresulfinids somit zu 791 gefunden.

Tabelle 12

Die Dissoziationskonstante des o-Benzoesäuresulfinids bei 98,2° C

Nr.	Molekularvolumen in Litern v	Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	Dissoziationskonstante K . 10^{+3}
1	2	3	4
1	100	0,616	9,86
2	200	0,703	8,32
3	400	0,759	5,76
4	800	0,816	4,53

Nun läßt sich durch Anwendung der Ostwaldschen Verdünnungsgleichung die Dissoziationskonstante K des o-Benzoesäuresulfinids berechnen. Da der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ist (λ_v - Leitfähigkeit bei der Verdünnung v), ergibt sich:

$$\frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)v} = K \qquad (4)$$

Tabelle 12 zeigt, daß für die Dissoziationskonstante des o-Benzoesäuresulfinids kein konstanter Wert gefunden wird. Man beobachtet vielmehr einen deutlichen Gang. Dies steht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der starken Elektrolyte, deren Dissoziationskonstante, wie sich auf Grund der theoretischen Vorstellungen ergibt, mit zunehmender Verdünnung abnehmen muß. Von einer Berechnung unter Berücksichtigung der Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten wurde im vorliegenden Falle abgesehen, da für die kinetischen Versuche die Kenntnis der Größenordnung der Dissoziationskonstante genügt.

Ueber die Ausführung der Versuche sei noch folgendes mitgeteilt. Bei der Herstellung der zu messenden Lösungen kam sogen. Leitfähigkeitswasser zur Anwendung, das nach den Angaben von *Th. Paul*[58]) hergestellt worden war. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde zu Dreiviertel seiner Höhe in ein siedendes Wasserbad eingetaucht. Nach Zugabe der zu messenden Lösungen wurde einige Zeit bis zum Temperaturausgleich gewartet. Durch mehrmaliges vorsichtiges Heben und Senken der Platinelektroden ließen sich die Luftblasen beseitigen, die sich zuerst daran festgesetzt hatten. Zur Kontrolle wurden von jeder Lösung drei Messungen gemacht.

b) Die Dissoziationskonstanten der o-Sulfaminbenzoesäure auf der ersten und zweiten Stufe.

In der o-Sulfaminbenzoesäure liegt eine mehrbasische Säure vor. Neben der Dissoziation der Carboxylgruppe findet auch Abspaltung von Wasserstoffionen aus der Sulfamingruppe statt.

Die erste Dissoziationskonstante der o-Sulfaminbenzoesäure wurde von *A. Hantzsch* und *E. Voegelen*[59]) aus Leitfähigkeitsmessungen bei 18° C zu $2{,}06.10^{-3}$, von *J. M. Kolthoff*[60]) durch kolorimetrische Bestimmung der Wasserstoffion-Konzentration zu K $2{,}7.10^{-3}$ gefunden.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante bei Siedetemperaturen wurde die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Methode angewandt. Dabei ergab sich im Mittel ein Wert von K $1{,}1.10^{-3}$. Wie jedoch später bei den kinetischen Versuchen gezeigt wird, erleidet o-Sulfaminbenzoesäure beim Erhitzen auf etwa 100° eine sehr rasche Hydrolyse zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium; nach 15 Minuten sind Näherungsweise 50 Proz. zersetzt. Da das Abwarten des Temperaturausgleiches und die darauf erfolgende Messung der Leitfähigkeit einige Zeit in Anspruch nehmen, ist also während der Messung schon ein beträchtlicher Teil hydrolysiert. Folglich kann auf diesem Wege die Dissoziationskonstante nicht einwandfrei bestimmt werden. Größenordnungsmäßig darf sie gleich derjenigen bei Zimmertemperatur angenommen werden, da die allgemeine Regel

[58]) Ztschr. Elektrochem. *20*, 170 (1914).
[59]) loc. cit.
[60]) loc. cit.

gilt, daß die Dissoziationskonstanten von Karbonsäuren sich nicht erheblich mit der Temperatur ändern.

Tabelle 13

Zweite Dissoziationskonstante der o-Sulfaminbenzoesäure

Indikator: Alizaringelb R, $p_J = 11{,}10$

Nr.	Konzentrat. an Natrium-o-sulfamin-benzoat Mol/Liter	Zugefügte Menge Natronlauge Mol/Liter	p_H	Zweite Dissoziations-konstante $K.10^{+12}$	Mittelwert für K
1	2	3	4	5	6
1	0,02913	0,01245	11,13	1,99	
2	0,02996	0,00996	10,93	2,11	$2{,}1 \cdot 10^{-12}$
3	0,03121	0,00623	10,65	2,28	

Die zweite Dissoziationskonstante der o-Sulfaminbenzoesäure wurde auf kolorimetrischem Wege mit Hilfe des Doppelkeilkolorimeters[61]) nach *Bjerrum-Arrhenius*[62]) bestimmt. Es sei K_2 die zweite Dissoziationskonstante, [A''] die Konzentration des sekundären Anions und [HA'] diejenige des primären Anions. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[H'] \, [A'']}{[HA']} = K_2 \qquad (5)$$

Für das Ionenprodukt des Wassers gilt:

$$[H'] \cdot [OH'] = K_W \qquad (6)$$

wobei für K_W nach *J. M. Kolthoff*[63]) bei Zimmertemperatur der Wert 1.10^{-14} angenommen wurde. Die Gesamt-Konzentration der o-Sulfaminbenzoesäure läßt sich folgendermassen ausdrücken:

$$c = [HA'] + [A''] \qquad (7)$$

Aus der sogen. Elektroneutralitätsbedingung der Lösung (d. h. Summe der Kationen-Aequivalente = Summe der Anionen-Aequivalente) erhält man fernerhin:

---

[61]) In der Ausführung der Firma F. u. M. Lautenschläger, München.

[62]) Vergl. hierzu: *N. Bjerrum*, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen, Samml. chem und chem.-techn. Vorträge *21*, 1 (1914); Ztschr. analyt. Chem. *56*, 13, 81 (1917); *J. M. Kolthoff*, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, Berlin 1923, Seite 132.

[63]) *J. M. Kolthoff*, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, Berlin 1923.

$$[HA'] + 2[A''] + [OH'] = [Na'] + [H'] \qquad (8)$$

In Gleichung (8) ist gemäß den neuen theoretischen Vorstellungen über die starken Elektrolyte die Natriumion-Konzentration gleich der Konzentration der insgesamt zugefügten Menge Natronlauge zu setzen. Da die Wasserstoffion-Konzentration im vorliegenden Falle sehr klein ist, kann sie auf der rechten Seite von Gleichung (8) gegenüber der Konzentration der Natronlauge ohne erheblichen Fehler vernachlässigt werden. Aus den vier vorgenannten Bedingungsgleichungen läßt sich nun die Dissoziationskonstante K_2 der o-Sulfaminbenzoesäure auf der zweiten Stufe berechnen. Hierfür findet man:

$$K_2 = [H'] \frac{[Na'] - c - \frac{K_W}{[H']}}{2c - [Na'] + \frac{K_W}{[H']}} \qquad (9)$$

In Gleichung (9) tritt als Unbekannte nur noch die Wasserstoffion-Konzentration auf. Sie wurde mit Hilfe des Doppelkeilkolorimeters bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurde in der Küvette geeignete Mengen von Natrium-o-Sulfaminbenzoat in wässriger Lösung unter Zusatz der entsprechenden Menge Indikator mit Natronlauge versetzt. Die Menge Natronlauge wurde, um für die Bestimmung günstige Versuchsbedingungen zu schaffen, so bemessen, daß jeweils nur ein Teil des Natrium-o-Sulfaminbenzoats (maximal etwa die Hälfte) neutralisiert wurde. Als Indikator kam Alizaringelb R (Indikatorexponent $p_J = 11{,}10$) zur Anwendung.

Die auf diese Weise experimentell bestimmten Werte für die Wasserstoffion-Konzentration sowie die daraus errechneten Werte für K_2 sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Im Mittel ergibt sich für die zweite Dissoziationskonstante der o-Sulfaminbenzoesäure $K_2 = 2{,}1 \cdot 10^{-12}$.

c) Die zweite Dissoziationskonstante der o-Sulfobenzoesäure.

Die o-Sulfobenzoesäure ist wie alle Sulfosäuren eine sehr starke Säure, deren Dissoziation auf der ersten Stufe in verdünnter wässriger Lösung als vollständig gelten darf. Im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen schien es wünschenswert, die Stärke der o-Sulfobenzoesäure auf der zweiten Stufe festzustellen. Hierbei

wurde, wie im vorhergehenden Abschnittt, das Verfahren der kolorimetrischen Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration mittels des Doppelkeilkolorimeters nach *Bjerrum-Arrhenius* benutzt, indem eine wässrige Lösung von saurem o-sulfobenzoesauremAmmonium mit Natronlauge teilweise neutralisiert wurde. Als Indikator diente Bromphenolblau, das einen Indikatorexponenten p_J gleich 4,1 besitzt.

Unter Zugrundelegung der Bezeichnungen im vorhergehenden Abschnitt ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_2 = [H^+] \frac{[A'']}{[HA^-]} \qquad (10)$$

In gleicher Weise wie oben lassen sich die Gleichungen für das Ionenprodukt des Wassers und für die Gesamt-Konzentration c der o-Sulfobenzoesäure, sowie für die Elektroneutralitätsbedingung aufstellen.

$$[H^+]\,[OH^-] = K_W \qquad (11)$$

$$c = [HA^-] + [A''] \qquad (12)$$

$$[HA^-] + 2[A''] + [OH^-] = [Na^+] + [H^+] + [NH_4^+] \qquad (13)$$

Wie Vorversuche zeigten, kommen in vorliegendem Falle Wasserstoffion-Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-4} in Betracht. Es kann deshalb die Hydroxylion-Konzentration in Gleichung (13) ohne weiteres vernachlässigt werden. Da ferner als Ausgangsprodukt eine Lösung von saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium verwendet wurde und dieses, wie oben erwähnt, vollkommen dissoziiert ist, ist die Gesamt-Konzentration c gleich der Konzentration an Ammonium-Ion. Nun ergibt sich analog Gleichung (9) für K_2:

$$K_2 = [H^+] \frac{[Na^+] + [H^+]}{c - [Na^+] - [H^+]} \qquad (14)$$

In dieser Gleichung ist die im Zähler und Nenner als Korrektionsglied vorhandene Wasserstoffion-Konzentration klein gegenüber [Na'] und c und kann unter die-Umständen ohne erheblichen Fehler vernachlässigt werden. Die Natriumion-Konzentration ist gleich der zugefügten Menge Natronlauge (b). Die Gleichung (14) nimmt nunmehr in erster Annäherung folgende einfache Gestalt an:

$$K_2 = [H^+] \frac{b}{c - b} \qquad (15)$$

Die bei fortgesetzter Anwendung des Näherungsverfahrens sich ergebenden Werte für K_2 stimmen praktisch mit dem Werte in erster Annäherung überein. Die in Gleichung (15) unbekannte Wasserstoffion-Konzentration wurde nach dem schon erwähnten Verfahren mit Hilfe des Doppelkeilkolorimeters bestimmt.

Tabelle 14

Zweite Dissoziationskonstante der o-Sulfobenzoesäure. Indikator: Bromphenolblau, p_J=4,1.

Nr.	Konzentration an saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium Mol/Liter	Konzentration an Natronlauge Mol/Liter	p_H	Zweite Dissozationskonstante $K_2 . 10^{+4}$	Mittelwert für K_2
1	2	3	4	5	6
1	0,060	0,036	3,87	2,10	
2	0,057	0,039	4,06	1,89	$1,9 . 10^{-4}$
3	0,056	0,040	4,15	1,91	
4	0,054	0,041	4,26	1,74	

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Als zweite Dissoziationskonstante für die o-Sulfobenzoesäure errechnet sich $K_2 = 1,9 . 10^{-4}$, *J. M. Kolthoff*[64]) findet ebenfalls auf kolorimetrischem Wege als Mittelwert für die zweite Dissoziationskonstante dieser Säure $K=1,2 . 10^{-4}$.

5. Kinetische Versuche über das Verhalten von o-Benzoesäuresulfinid u. o-Sulfaminbenzoesäure bei verschiedenen Wasserstoffion-Konzentrationen.

Bei der Durchführung der nachstehend beschriebenen Untersuchungen fand folgende Versuchsanordnung Anwendung. Es wurden jeweils geeignete Mengen der zu untersuchenden Stoffe (o-Benzoesäuresulfinid-Natrium, o-Benzoesäuresulfinid, o-Sulfaminbenzoesäure) in 50 ccm Wasser, wäßriger Natronlauge bezw. wäßriger Ueber-

[64]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas *44*, 629 (1925).

chlorsäure eingetragen und am Rückflußkühler verschieden lange Zeiten zum Sieden erhitzt. Da in München der mittlere Barometerstand 712 mm beträgt, ergibt sich hieraus für reines Wasser ein Siedepunkt von 98,2° C; infolge der durch die gelösten Stoffe bedingten Siedepunktserhöhung liegt die Versuchstemperatur je nach der Konzentration noch um 0,1 bis 0,9° höher. Von einer Korrektur für die verschiedenen Siedetemperaturen der einzelnen Lösungen wurde abgesehen. Nach Beendigung der Erhitzungszeit wurde rasch abgekühlt und der Gehalt an noch vorhandenem o-Benzoesäuresulfinid nach der oben angegebenen argentometrischen Methode ermittelt. Zur Bestimmung des gebildeten sauren Ammoniumsalzes der o-Sulfobenzoesäure wurde unter Zusatz von überschüssiger Natronlauge destilliert und das entweichende Ammoniak in n/5 Salzsäure aufgefangen; beim Zurücktitrieren der überschüssigen Salzsäure diente Methylrot als Indikator. Der jeweilige Gehalt an o-Sulfaminbenzoesäure wurde durch Differenzbildung gefunden.

a) Verhalten des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums in neutraler Lösung beim Erhitzen auf etwa 100°.

Wie aus den Untersuchungen von *K. Täufel* und *J. Naton*[65]) hervorgeht, erleidet o-Benzoesäuresulfinid-Natrium beim Erhitzen in wäßriger Lösung auf etwa 100° innerhalb 2 Stunden keine in Betracht kommende Hydrolyse. Dies wurde durch die Versuche in Tabelle 15 bestätigt. Daraus ist zu ersehen, daß die Menge o-Benzoesäuresulfinid sowohl ohne Erhitzen der Lösung als auch nach 2- und 4-stündiger Erhitzungszeit unverändert geblieben ist, d. h. daß hier keine merkbare Hydrolyse eingetreten ist. Da aber o-Benzoesäuresulfinid-Natrium als Salz einer starken Säure nach den neueren Ansichten über die starken Elektrolyte von *N. Bjerrum, P. Debey, E. Hückel* u. a. als in Wasser vollkommen dissoziiert anzusehen ist, muß dem Benzoesäuresulfinid-Anion, das der Träger des süßen Geschmackes ist, eine sehr große Beständigkeit zugeschrieben werden. Nur in Gegenwart eines Ueberschusses an Hydroxyl- und Wasserstoffionen findet Hydrolyse statt. Doch sei

[65]) Ztschr. angew. Chem. *39*, 224 (1926); vergl. auch *K. Täufel*, Habilitationsschrift München 1925, Seite 63.

Tabelle 15

Verhalten des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums in neutraler Lösung beim Erhitzen auf etwa 100°.

Nr.	Reaktionsdauer	Anfangskonzentraton an o-Benzoesäuresulfinid-Natrium	Endkonzentration an o-Benzoesäuresulfinid-Natrium		
			gefunden	korr.[66])	
	Std.	Mol/Liter	Mol/Liter	Mol/Liter	%
1	3	2	4	5	6
1	0	0,100	0,0969	0,0998	99,8
2	2	0,100	0,0974	0,1003	100,3
3	4	0,100	0,0974	0,1003	100,3

darauf hingewiesen, daß bei höheren Temperaturen (über 100°) bereits in neutraler Lösung eine merkliche Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinid-Natriums eintritt, wie auch aus den Untersuchungen von *K. Täufel* und *J. Naton*[67]) hervorgeht.

b) Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinid-Anions in alkalischer Lösung beim Erhitzen auf etwa 100°.

Beim Erhitzen in alkalischer Lösung findet eine Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid-Anion zu o-Sulfaminbenzoesäure statt, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}N' + OH' \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}COO'\\SO_2NH'\end{cases} \qquad (16)$$

Hierbei dürfte bei der angewandten Hydroxylion-Konzentration die o-Sulfaminbenzoesäure auch bei 100° im wesentlichen als sekundäres Anion vorliegen (bei Zimmertemperatur $K_2 = 2{,}1.10^{-12}$). Die Reaktion verläuft bimolekular, da für die Geschwindigkeit die Konzentration des Benzoesäuresulfinid-Anions wie auch diejenige des Hydroxylions wesentlich ist. Die Abnahme der Konzentration des o-Benzoesäuresulfinid-Anions ist also in jedem Augenblick der Konzentration des noch vorhandenen o-Benzoesäuresulfinid-Anions und derjenigen des Hydroxylions proportional. Bezeichnet man die Anfangs-

[66]) Vergl. hierzu Seite 43.
[67]) loc. cit.

konzentration an o-Benzoesäuresulfinid mit a, diejenige an Hydroxylion mit b, und sei x die in der Zeit t umgesetzte Menge o-Benzoesäuresulfinid, die gleich der gebildeten Menge an o-Sulfaminbenzoesäure in 1 Liter ist, so ergibt sich die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x) \qquad (17)$$

Dabei bezeichnet k die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion (Konzentration in Mol Liter, Zeit in Minuten). Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $x = 0$ für $t = 0$, kann Gleichung (17) integriert werden. Es ergibt sich dann für k:

$$k = \frac{1}{(a-b)\,t} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} = \frac{1}{0{,}4343\,(a-b)\,t} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} \qquad (18)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für k sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16

Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid-Anion in alkalischer Lösung beim Erhitzen auf etwa 100°.

Nr	Anfangskonzentration an o-Benzoesäuresulfinid-Natrium a Mol/Liter	Anfangskonzentration an Natronlauge b Mol/Liter	Reaktionsdauer t Min.	Endkonzentration an o-Benzoesäuresulfinid-Natrium a—x gefunden Mol/Liter	Endkonzentration an o-Benzoesäuresulfinid-Natrium a—x korr. Mol/Liter	Konzentration an o-Sulfaminbenzoesäure x Mol/Liter	Bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,050	0,167	120	0,0328	0,0338	0,0162	0,0207
2	0,050	0,254	120	0,0241	0,0248	0,0252	0,0243
3	0,100	0,099	180	0,0744	0,0767	0,0233	0,0171
4	0,100	0.336	180	0,0346	0,0357	0,0644	0,0193
5	0,100	0,508	180	0,0162	0,0167	0,0833	0,0219
6	0,050	0,045	240	0,0412	0,0425	0,0075	0,0165
7	0,050	0,167	240	0,0246	0,0254	0,0246	0,0185
8	0,050	0,254	240	0,0158	0,0162	0,0338	0,0201

Die Hydrolysierungsgeschwindigkeiten zeigen bei den Versuchen mit gleicher Hydroxylion-Konzentration im wesentlichen Uebereinstimmung (vergl. z. B. Versuch 1, 4 und 7). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt

sich im Mittel zu 0,0198. Mit größer werdender Hydroxylion-Konzentration scheint sie etwas anzuwachsen. Eine Erklärung kann damit gegeben werden, daß die Reversibilität dabei vollkommen zurückgedrängt wird.

Die Reaktion (16) ist bei den benutzten Hydroxylion-Konzentrationen etwas umkehrbar. Es wird später eingehender gezeigt werden, daß diese Gegenreaktion sogar unter den für sie günstigsten Bedingungen so gering ist, daß mit den angewandten Hilfsmitteln (argentometrische Bestimmung) o-Benzoesäuresulfinid nicht mehr nachweisbar ist; sie ist daher praktisch ohne Einfluß.

Eine weitere Umsetzung der o-Sulfaminbenzoesäure in alkalischer Lösung tritt nicht ein. Es konnte weder mit Neßlerschem Reagenz noch durch Destillation mit überschüssiger Natronlauge Ammoniak gefunden werden. Ebensowenig erfolgt eine Veränderung, wenn das primäre Salz der o-Sulfaminbenzoesäure in wäßriger Lösung erhitzt wird. Daraus ergibt sich, daß sowohl das primäre wie auch das sekundäre Anion der o-Sulfaminbenzoesäure, sogar unter der Mitwirkung von Hydroxylionen, bei 100° praktisch beständig sind, was mit dem sonst bekannten Verhalten der Sulfamidgruppe im Einklang steht.

c) Hydrolyse der o-Sulfaminbenzoesäure beim Erhitzen auf etwa 100°.

Wie im vorhergegangenen Abschnitte gezeigt wurde, besitzen die Anionen (erste und zweite Dissoziationsstufe) der o-Sulfaminbenzoesäure eine große Beständigkeit sowohl gegenüber Wasser als auch gegenüber den Hydroxylionen. Dagegen findet in saurer Lösung beim Erhitzen auf etwa 100° eine ziemlich rasche Zersetzung der undissoziierten Molekel statt, indem sich unter Wasseranlagerung das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoesäure bildet.

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\SO_2NH_2\end{matrix} + H_2O \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOH\\SO_2ONH_4\end{matrix} \quad (19)$$

Da die Konzentration des Wassers während der Reaktion als konstant zu bezeichnen ist, ergibt sich ein monomolekularer Verlauf der Reaktion. Die zeitliche Abnahme der Konzentration an o-Sulfaminbenzoesäure ist dann außer der Geschwindigkeitskonstanten k nur der Konzentration der jeweils noch vorhandenen o-Sulfamin-

benzoesäure proportional. Es sei a die Anfangskonzentration an o-Sulfaminbenzoesäure und x die in der Zeit t in 1 Liter umgesetzte Menge. Dann gilt die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x) \qquad (20)$$

Durch Integration unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $x = 0$ für $t = 0$ ergibt sich heraus:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{0{,}4343 \cdot t} \log \frac{a}{a-x} \qquad (21)$$

Die mit Hilfe der Gleichung (21) berechneten Werte für die Geschwindigkeitskonstante k sind in den Tabellen 17 bis 19 zusammengestellt. Die Versuche wurden unter Variation der Wasserstoffion-Konzentration und der Reaktionsdauer ausgeführt.

Tabelle 17

Hydrolyse der o-Sulfaminbenzoesäure in wäßriger Lösung beim Erhitzen auf etwa 100°.

Nr.	Reaktionsdauer	Anfangskonzentration an o-Sulfaminbenzoesäure	Endkonzentration an saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium		Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante
	t	a	x		k
	Min.	Mol/Liter	Mol/Liter	%	
1	2	3	4	5	6
1	15	0,100	0,0488	48,8	0,0446
2	30	0,100	0,0702	70,2	0,0404
3	45	0,100	0,0806	80,6	0,0365
4	60	0,100	0,0877	87,7	0,0349
5	120	0,100	0,0943	94,3	—
6	240	0,100	0,0952	95,2	—

Bei den in Tabelle 17 angegebenen Versuchen wurde o-Sulfaminbenzoesäure in wäßriger Lösung wechselnde Zeiten auf etwa 100° erhitzt. Es zeigt sich, daß der Umsatz ziemlich groß ist; er beträgt schon nach 15 Minuten fast 50 Prozent. Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k nehmen mit der Reaktionsdauer ab. Eine Erklärung kann damit gegeben werden, daß die o-Sulfaminbenzoesäure teilweise dissoziiert ist und daß die Dis-

Tabelle 18

Hydrolyse von o-Sulfaminbenzoesäure in n 1 wäßriger Lösung v. Ueberchlorsäure beim Erhitzen auf etwa 100°.

Nr.	Reaktionsdauer t Min.	Anfangskonzentration an o-Sulfaminbenzoesäure a Mol/Liter	Endkonzentration an saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium x Mol/Liter	%	Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k
1	2	3	4	5	6
1	30	0,100	0,0755	77,5	0,0497
2	40	0,100	0,0842	84,2	0,0462
3	45	0,100	0,0863	86,3	0,0442
4	50	0,100	0,0894	89,4	0,0448
5	60	0,100	0,0925	92,5	0,0432

soziation mit fortschreitender Konzentrationsabnahme wächst. Da ferner die Dissoziationskonstante der o-Sulfobenzoesäure in der zweiten Stufe kleiner als diejenige der o-Sulfaminbenzoesäure in der ersten Stufe ist, wird die Dissoziation der o-Sulfaminbenzoesäure durch die Gegenwart des gebildeten sauren o-sulfobenzoesauren Ammoniums nicht wesentlich zurückgedrängt. Es kommt demnach über die durch die Hydrolyse bedingte Konzentrationsabnahme der undissoziierten o-Sulfaminbenzoesäure hinaus noch eine solche durch das Fortschreiten der Dissoziation dieser Säure in Betracht.

Die Versuche von längerer Reaktionsdauer als 60 Minuten werden nur mitgeteilt, um eine Vorstellung über die Zunahme des Umsatzes zu vermitteln. Von einer Berechnung der Werte für k ist hier infolge der sehr geringen Konzentration an undissoziierten o-Sulfaminbenzoesäure Abstand genommen. Längere Reaktionsdauer als 60 Minuten soll auch in den übrigen Versuchsreihen wegen des großen Umsatzes und der hierdurch bedingten großen Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten nicht weiter berücksichtigt werden.

Ein klares Bild ergeben die Versuche, die unter Zusatz von überschüssigen Wasserstoffionen ausgeführt wurden, wobei im wesentlichen nur mit der undissoziierten o-Sulfaminbenzoesäure zu rechnen ist. Bei den Versuchen in Tabelle 18 wurde o-Sulfaminbenzoesäure

in wäßriger Lösung von n/1 Ueberchlorsäure wechselnde Zeiten zum Sieden erhitzt. Ueberchlorsäure wurde deswegen gewählt, weil sie eine der stärksten Säuren ist und infolgedessen als in wäßriger Lösung vollkommen dissoziiert aufgefaßt werden kann; außerdem stört sie die argentometrische Bestimmung des o-Benzoesäuresulfinids nicht. Betrachtet man die Werte für die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k, so sind sie als konstant anzusehen (vergl. Versuch 2 bis 5)[68]). Die Konstante k ergibt sich, auch unter Berücksichtigung der Tabelle 19, im Mittel zu 0,045. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der o-Sulfaminbenzoesäure bei überschüssiger Wasserstoffion-Konzentration ist also ziemlich beträchtlich. Dies zeigt sich auch sehr klar aus den prozentualen Werten, wonach in 30 Minuten bereits drei Viertel der ursprünglich vorhandenen o-Sulfaminbenzoesäure hydrolysiert sind.

Tabelle 19

Hydrolyse von o-Sulfaminbenzoesäure in Lösungen verschiedener Wasserstoffion-Konzentration beim Erhitzen auf etwa 100°.

Reaktionsdauer: 30 Minuten.

Anfangskonzentration an o-Sulfaminbenzoesäure: 0,100 Mol/Ltr.

Nr.	Konzentration an Überchlorsäure	Endkonzentration an saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium x		Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante
	Mol/Liter	Mol/Liter	%	k
1	1,00	0,0755	77,5	0,0497
2	0,50	0.0762	76,2	0,0478
3	0,20	0,0745	74,5	0,0456
4	0,10	0,0746	74,6	0,0457

Zum Vergleich des Einflusses wechselnder Wasserstoffion - Konzentrationen wurde eine besondere Ver-

[68]) Ein kleiner Gang der Konstanten muß sich daraus ergeben, daß die für das Anheizen und Abkühlen erforderliche Zeit nicht mit in der Reaktionsdauer berücksichtigt wurde. Dieser Fehler dürfte maximal 3 Minuten ausmachen. Er fällt relativ am meisten bei kleiner Versuchsdauer ins Gewicht. Die betreffende Konstante wäre also eigentlich noch mit einer negativen Korrektur zu versehen. Wegen der Unsicherheit der Grundlage wurde jedoch hiervon abgesehen.

suchsreihe (Tabelle 19) angestellt. Die Reaktionsdauer blieb hier unverändert. Wie sich aus den Werten für den Umsatz und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ergibt, ist eine Aenderung der Wasserstoffion-Konzentration im wesentlichen ohne Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der o-Sulfaminbenzoesäure. Das geringe Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten bei höheren Konzentrationen an Ueberchlorsäure läßt sich zwanglos aus dem höheren Siedepunkt solcher Lösungen erklären. Dieser betrug zwischen Versuch 1 und 4 ungefähr 1^0 C.

Die Reaktion zwischen o-Sulfaminbenzoesäure und saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium ist praktisch irreversibel, worauf später noch eingegangen wird.

Was die Hydrolyse einer Säureamidgruppe (Karbonsäureamide und Sulfamide) betrifft, so erfolgt sie nach den bisherigen Erfahrungen nicht durch Wasser allein, sondern unter Mitwirkung von Wasserstoffionen oder von Hydroxylionen (letztere nur bei den Karbonsäureamiden). Das Ausbleiben einer Wirkung von überschüssigen Wasserstoffionen bei der Hydrolyse von o-Sulfaminbenzoesäure muß daher Befremden erregen. Für die katalytische Wirkung von Wasserstoffion nimmt man nach *P. Pfeiffer, S. F. Acree, J. Stieglitz, A. Skrabal*[69]) u. a. an, daß sich Wasserstoffion bezw. Hydroxoniumion (OH_3') an die zu hydrolysierende Verbindung anlagert (Betätigung von Nebenvalenzkräften) und daß das so gebildete Zwischenprodukt dann im Sinne einer hydrolytischen Spaltung weiter reagiert. Würde nun aber das primäre Anion der o-Sulfaminbenzoesäure an der Amidgruppe Wasserstoffion anlagern[70])

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup SO_2NH_2\\ \diagdown COO'\end{matrix} + H' \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup SO_2NH_2 \cdots\cdots H'\\ \diagdown COO'\end{matrix}, \qquad (22)$$

so wäre das gebildete Produkt mit undissoziierter o-Sulfaminbenzoesäure isomer; daher ist auch seine Konzen-

[69]) Vergl. auch: *P. Pfeiffer*, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, Seite 280; *S. F. Acree* u. *J. M. Johnson*, Amer. chem. Journ. *39*, 145 (1908); *J. Stieglitz*, Amer. chem. Journ. *38*, 743 (1907); *39*, 402 (1908); Journ. Amer. chem. Soc. *32*, 221 (1910); *34*, 1687 (1912); *35*, 1774 (1913); *Hj. Johansson* und *H. Sebelius*, Ber. Dtsch. chem. Ges. *52*, 745 (1919); *A Skrabal*, Ztschr. Elektrochem. *33*, 322 (1927).

[70]) Die genauere Bestimmung des Ausgangspunktes der Nebenvalenzkräfte soll hier zunächst offen gelassen werden; vergl. hierzu auch S. 69 und 70.

tration proportional derjenigen der undissoziierten o-Sulfaminbenzoesäure. Es kann also das Resultat, daß scheinbar die undissoziierte o-Sulfaminbenzoesäure hydrolysiert wird, auch in dem Sinne gedeutet werden, daß ein ihr isomeres Wasserstoffion-Additionsprodukt, entstanden durch Anlagerung von Wasserstoffion an das primäre Anion, reagiert. Dessen Konzentration muß aber von einer gewissen Wasserstoffion-Konzentration an nahezu konstant bleiben, weswegen auch die Geschwindigkeitskonstante k nicht wesentlich von der Wasserstoffion-Konzentration abhängt.

d) Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids in saurer Lösung beim Erhitzen auf etwa 100°.

Wie bereits erwähnt, wurde zur Deutung des Reaktionsmechanismus angenommen, daß die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids in saurer Lösung unter Aufspaltung des Thiazolringes primär zur Bildung von o-Sulfaminbenzoesäure führt. Die Anlagerung einer zweiten Molekel Wasser ergibt dann das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoesäure. Es steht zur Aufgabe, die Existenz der bei der Hydrolyse als Zwischenprodukt angenommenen o-Sulfaminbenzoesäure nachzuweisen. Hierfür kommen nur Versuche in saurer Lösung in Betracht, da in alkalischer Lösung, wie schon gezeigt wurde, o-Sulfaminbenzoesäure das Endprodukt der Verseifung ist.

Unter Berücksichtigung der vorstehend angeführten Gesichtspunkte lassen sich für den Reaktionsverlauf in saurer Lösung folgende Gleichungen entwickeln:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}NH + H_2O \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\end{cases} \qquad (23)$$

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\end{cases} + H_2O \xrightarrow{k_2} C_6H_4\begin{cases}SO_2ONH_4\\COOH\end{cases} \qquad (24)$$

Die Teilreaktion (23) ist etwas umkehrbar; doch ist diese Reversibilität praktisch zu vernachlässigen, wie später noch näher gezeigt wird. k_1 und k_2 seien die den Richtungen der Pfeile entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen (23) und (24). Da die Konzentration des Wassers als konstant anzusehen ist, ergibt sich (abgesehen von einer etwaigen Katalyse durch Wasserstoffion) für die Reaktion (23) ein monomolekularer Verlauf. Die Anfangskonzentration an o-Ben-

zoesäuresulfinid sei mit a bezeichnet; die jeweils zur Zeit t vorhandenen Mengen an o-Benzoesäuresulfinid, o-Sulfaminbenzoesäure bezw. saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium seien c_1, c_2 bezw. c_3 (die Konzentrationen in Mol Liter, die Zeit in Minuten). c_1 und c_3 wurden experimentell nach den oben angegebenen Methoden, c_2 durch Differenzbestimmung ermittelt, da

$$a = c_1 + c_2 + c_3$$

sein muß. Die vorliegende Reaktion verläuft allgemein nach dem Schema

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C, \qquad (25)$$

wonach ein Stoff A unter Bildung eines Zwischenstoffes B in das Endprodukt C übergeht. Derartige Reaktionen sind schon vielfach im einzelnen mathematisch behandelt worden[1]). Für die zeitliche Bildung von c_1, c_2 und c_3 lassen sich folgende Differentialgleichungen aufstellen:

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 \qquad (26)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 - k_2 c_2 \qquad (27)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_2 c_2 \qquad (28)$$

Gleichung (26) entspricht der monomolekularen Reaktion (23). Durch Integration ergibt sich:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_1} \qquad (29)$$

Nach Gleichung (29) sind die in Tabelle 20 zusammengestellten Werte von k_1 berechnet. Es ist daraus zu ersehen, daß die Versuche ohne anfänglichen Zusatz von Wasserstoffionen Konstanz zeigen und zwar ist k_1 ungefähr gleich 0,00205. Die Umwandlungsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung (Wasserstoffion-Konzentration 0,0185) ist also ziemlich gering. Bei den Versuchen unter Zusatz von Ueberchlorsäure ist k_1 bei gleicher Wasserstoffion-Konzentration innerhalb der Versuchsfehler ebenfalls als konstant zu betrachten (vergl. Versuch 4 und 5

[1]) *R. Wegscheider*. Ztschr. physikal. Chem. *113*, 55 (1924); Monatsh. Chem. *36*, 475 (1915);
F. Thiersch. Ztschr. physikal. Chem. *111*, 175 (1924);
A. Rakowsky. Ztschr. physikal. Chem. *57*, 321 (1907);
A. Skrabal. Monatsh. Chem. *37*, 137 (1916).

Tabelle 20

Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids in Lösungen verschiedener Wasserstoffion-Konzentration beim Erhitzen auf etwa 100°.

N.	Anfangskonzentration an o-Benzoesäuresulfinid a Mol Liter	Undissoziierter Anteil an o-Benzoesäuresulfinid $1-\alpha$	Konzentration an Überchlorsäure Mol/Liter	Wasserstoffion-Konzentration zu Beginn [H·] t=0 Mol Liter	Reaktionsdauer t Min.	Endkonzentration an o-Benzoesäure sulfinid c_1 gefunden Mol Liter	c_1 korr.[72]) Mol Liter	Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_1}$ k_1		$\frac{k_1}{1-\alpha}$	Endkonzentration an saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium c_3 Mol Liter	c_3 %	Konzentration an o-Sulfaminbenzoesäure c_2 gefunden Mol Liter	%	berechnet Mol/Liter
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0,0667	0,722	—	0,0185	60	0,0572	0,0589	88,4	0,00205	0,00284	0,0053	8,0	0,0024	3,7	0,0026
2	0,0667	0,722	—	0,0185	120	0,0505	0,0520	78,0	0,00207	0,00286	0,0120	17,9	0,0027	4,1	0,0025
3	0,0667	0,722	—	0,0185	240	0,0395	0,0407	61,1	0,00206	0,00285	0,0232	34,8	0,0027	4,1	0,0020
4	0,0500	0,993	1,0	1,0004	45	0,0099	0,0102	20,4	0,0353	0,0356	0,0308	61,5	0,0090	18,1	0,0133
5	0,0500	0,993	1,0	1,0004	60	0,0054	0,0056	11,2	0,0366	0,0268	0,0356	71,1	0,0089	17,7	0,0097
6	0,0500	0,986	0,5	0,5007	45	0,0209	0,0215	43,1	0,0187	0,0190	0,0221	44,2	0,0064	12,7	0,0107
7	0,0500	0,986	0,5	0,5007	60	0,0155	0,0160	32,0	0,0190	0,0193	0,0262	52,4	0,0078	15,6	0,0093
8	0,0667	0,986	0,5	0,5009	120	0,0062	0,0064	9,5	0,0196	0,0199	0,0558	83,7	0,0045	6,7	0,0047
9	0,0500	0,934	0,1	0,1033	45	0,0380	0,0391	78,2	0,00546	0,00585	0,0063	12,6	0,0046	9,2	0,0045
10	0,0667	0,934	0,1	0,1044	60	0,0463	0,0477	71,6	0,00538	0,00577	0,0131	19,7	0,0059	8,8	0,0062
11	0,0667	0,934	0,1	0,1044	120	0,0312	0,0322	48,3	0,00607	0,00650	0,0287	43,1	0,0057	8,6	0,0050

[72]) Vergl. Seite 43.

bezw. 6, 7 und 8). Doch zeigt sich, daß die Werte von k_1 bei Aenderung der Wasserstoffion-Konzentration sehr stark variieren. Da aber keine direkte Proportionalität besteht, wurde versucht, diese Abhängigkeit auf andere Art und Weise aufzuklären. Zunächst ist der Einfluß wechselnder Dissoziationsgrade (α) zu berücksichtigen. Da nach dem vorstehenden (Seite 55) das Anion keine Zersetzung erleidet, ist als Konzentration der reagierenden Komponente lediglich diejenige der undissoziierten Molekel zu setzen. Wie man aus Spalte 3 der Tabelle 20 sieht, sind die Dissoziationsgrade ziemlich klein. Die auf die undissoziierte Molekel bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet sich zu $\frac{k_1}{1-\alpha}$. Auch diese Werte zeigen noch ein starkes Ansteigen mit der Wasserstoffion-Konzentration, aber ebenfalls keine Proportionalität. Bei gleicher Wasserstoffion-Konzentration sind sie konstant. Es sei nun der Ansatz gemacht, daß zwei Reaktionen nebeneinander statttfinden, einerseits die rein monomolekulare Hydrolyse der undissoziierten o-Benzoesäuresulfinid-Molekel (möglicherweise auch eines damit isomeren Wasserstoffion-Anlagerungsproduktes an das o-Benzoesäuresulfinid-Anion; vergl. Seite 68) mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1', anderseits eine durch Wasserstoffion katalysierte Hydrolyse mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1''. Für den Gesamtvorgang folgt sodann die Differentialgleichung:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1' \cdot (1-\alpha) \cdot c_1 + k_1'' \cdot (1-\alpha) \cdot c_1 \cdot [H^+] \quad (30)$$

Die Integration liefert[73]):

$$(k_1' + k_1'' [H^+]) = \frac{1}{1-\alpha} \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c_1} \quad (31)$$

Zur Prüfung dieses Ansatzes und zur Ermittlung von k_1' und k_1'' werden in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem die Wasserstoffion-Konzentrationen als Abszisse und $\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{c_1} = \frac{k_1}{1-\alpha}$ as Ordinate aufgetragen. Die den einzelnen experimentellen Wertpaaren entsprechenden Punkte liegen angenähert auf einer Geraden. Der Wert für k_1' ergibt sich

[73]) Hierbei sollen $[H^+]$ und α als konstant betrachtet werden.

sodann aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse zu $[K_1' = \left(\frac{k_1}{1-\alpha}\right)_{[H^+]=o} = 0{,}0022]$ Aus der Neigung der Geraden wird weiterhin $k_1'' = 0{,}034$ bestimmt. 0,034 bestimmt.

Die zeitliche Aenderung der Konzentration c_2 an o-Sulfaminbenzoesäure läßt sich aus Gleichung (27) berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 wurde schon im vorigen Abschnitt bei der Zersetzung von o-Sulfaminbenzoesäure bestimmt. Sie zeigte sich als von der Wasserstoffion-Konzentration unabhängig und ergab sich im Mittel zu 0,0446, welcher Wert auch zur Berechnung verwendet wurde. In Gleichung (27) stellt das erste Glied der rechten Seite die Konzentrationszunahme an o-Sulfaminbenzoesäure infolge der Umwandlung von o-Benzoesäuresulfinid in o-Sulfaminbenzoesäure gemäß Gleichung (26) dar. Das zweite Glied entspricht der Hydrolyse von o-Sulfaminbenzoesäure zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium gemäß Gleichung (24).

Nunmehr wird für c_1 als Funktion der Zeit t der sich aus (29) ergebende Wert

$$c_1 = a \cdot e^{-k_1 \cdot t} \tag{32}$$

eingesetzt und man erhält:

$$\frac{dc_2}{dt} + k_2 c_2 = k_1 \cdot a \cdot e^{-k_1 t} \tag{33}$$

Diese Differentialgleichung ist von der allgemeinen Form:

$$\frac{dy}{dx} + y\,P(y) = Q(x) \tag{34}$$

Deren Integral lautet[74])

$$y = e^{-xP(y)} \cdot \left\{ \int Q(x) \cdot e^{xP(y)}\, dx + \text{Integr.-konstante} \right\} \tag{35}$$

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $c_2 = 0$ für $t = 0$ erhält man sodann als Integral von (33):

$$c_2 = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \tag{36}$$

In Spalte 16 der Tabelle 20 sind die so berechneten Werte für c_2 zusammengestellt. Beim Vergleich mit

[74]) Vergl. *Kiepert-Stegemann*, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung;
F. Thiersch, Ztschr. physikal. Chem. *111*, 177 (1924).

den experimentell ermittelten Werten (Spalte 14) ist die Uebereinstimmung durchwegs eine recht befriedigende, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß die experimentellen Werte durch Differenz $c_2 = a - c_1 - c_3$ ermittelt wurden und daß die Größe c_2 im Verhältnis zu den übrigen ziemlich klein ist. Mit dieser Uebereinstimmung der experimentell gefundenen und der berechneten Werte dürfte auch hinreichend bestätigt sein, daß o-Sulfaminbenzoesäure bei der Hydrolyse in saurer Lösung als Zwischenprodukt auftritt.

e) Versuche über die Umkehrbarkeit der Hydrolysevorgänge.

Was zunächst die Hydrolyse der o-Sulfaminbenzoesäure zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium betrifft, so ist diese Reaktion bei den hier in Frage kommenden Bedingungen (Temperatur nicht höher als 100°, verhältnismässig geringe Konzentrationen) praktisch vollständig irreversibel. Nach mehrstündigem Kochen einer Lösung von saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium konnten weder durch Geschmacksversuche o-Benzoesäuresulfinid noch durch Ausäthern der nachträglich angesäuerten Lösung o-Sulfaminbenzoesäure festgestellt werden. Hingegen steht experimentell fest, daß beim trockenen Erhitzen von saurem o-sulfobenzoesauren Ammonium über seinen Schmelzpunkt hinaus ein weißes Sublimat von o-Benzoesäuresulfinid auftritt[75]), was aber auf die vollkommen geänderten Versuchsbedingungen (Temperatur auch höher als 100°) zurückzuführen sein dürfte.

Bei der Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid zu o-Sulfaminbenzoesäure war eine geringe Umkehrbarkeit feststellbar. Wird o-Sulfaminbenzoesäure nämlich längere Zeit in rein wäßriger Lösung oder mit verdünnter Säure erhitzt, so wird ein schwach süßer Geschmack der Lösung merklich, entsprechend der Umsetzung:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\end{cases} \rightleftharpoons C_6H_4\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}NH + H_2O \qquad (37)$$

Die gebildete Menge o-Benzoesäuresulfinid ist allerdings so gering, daß die quantitative Bestimmung nach der in dieser Arbeit angewandten argentometrischen Methode nicht möglich ist; es erfolgt keinerlei Fällung mit Silbernitrat.

[75]) *K. Täufel* und *J. Naton*, Ztschr. angew. Chem. *39*, 229 (1926).

Die der Gleichung (37) entsprechende Umwandlung des primären Anions der o-Sulfaminbenzoesäure

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\COO'\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}N' + H_2O \quad (38)$$

findet in wäßriger Lösung praktisch nicht statt. Dies steht im Einklang mit den früher angeführten Beobachtungen, daß auch die von rechts nach links verlaufende Reaktion nicht erfolgt (Beständigkeit des o-Benzoesäuresulfinid-Anions in neutraler Lösung).

Hingegen bilden sich o-Benzoesäuresulfinid-Anion in geringem Maße aus dem sekundären Anion der o-Sulfaminbenzoesäure:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2NH'\\COO'\end{cases} \rightleftharpoons C_6H_4\begin{cases}SO_2\\CO\end{cases}N' + OH' \quad (39)$$

Diese Reaktion stellt die Umkehrung der früher besprochenen Umsetzung (16) von o-Benzoesäuresulfinid zu o-Sulfaminbenzoesäure in alkalischer Lösung dar. Zum Nachweis des Ablaufes dieses Prozesses (39) wurde 1 Mol o-Sulfaminbenzoesäure mit $1^1/_2$ Aequivalenten Alkalilauge (Gemisch von primärem und sekundärem Anion der Sulfaminbenzoesäure) zum Sieden erhitzt. Die Entstehung von o-Benzoesäuresulfinid konnte eindeutig durch das Auftreten des süßen Geschmackes nachgewiesen werden; der quantitative Nachweis auf argentometrischem Wege dagegen gelang nicht. Bei der Ausführung dieser Reaktion ist dafür Sorge zu tragen, daß die Hydroxylion-Konzentration klein ist (im vorliegenden Falle durch das Puffergemisch von primärem und sekundärem Anion der o-Sulfaminbenzoesäure gewährleistet), weil sonst die von rechts nach links verlaufende Reaktion (Umsetzung des o-Benzoesäuresulfinid-Anions) überwiegt. Bei höherer Hydroxylion-Konzentration ist tatsächlich das Gleichgewicht so weit zu Gunsten der o-Sulfaminbenzoesäure verschoben, daß z. B. nach vierstündigem Erhitzen von o-Benzoesäuresulfinid in 2,5 n Natronlauge kein o-Benzoesäuresulfinid mehr durch den Geschmack nachweisbar ist.

f) Ueber die genetischen Beziehungen zwischen o-Benzoesäuresulfinid, o-Sulfaminbenzoesäure u. saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium.

Die wechselseitigen Beziehungen der Anfangs-, Zwischen- und Endprodukte bei der Hydrolyse von o-Benzoe-

säuresulfinid sind in Tabelle 21 schematisch zusammengestellt. Es sind darin die sämtlich nachgewiesenen Reaktionen eingetragen. Die senkrechten Pfeile zeigen elektrolytische Dissoziationsvorgänge an, die nach allgemeiner Annahme unmeßbar rasch verlaufen. Die übrigen Reaktionen (wagrechte oder schräge Pfeilrichtung) sind Zeitreaktionen. Die punktierten Pfeile weisen auf eine schwache Reversibilität der betreffenden Reaktionen hin.

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Reaktionsschema: In saurer Lösung erleidet das undissoziierte o-Benzoesäuresulfinid unter Wasseranlagerung eine Umsetzung zu o-Sulfaminbenzoesäure. Der Reaktionsmechanismus kann aber nicht durch die Annahme einer unmittelbaren Aufspaltung des Thiazolringes durch Addition von Wasser befriedigend gedeutet werden; denn die Tendenz der Sprengung einer OC-N Bindung (Säureamide) durch die Anlagerung von Wasser ist im allgemeinen sehr klein. Sie wird vor allem durch Wasserstoffion katalytisch beschleunigt. Es kann daher zweckmässig die Annahme gemacht werden, daß bei der Hydrolyse in saurer Lösung ein Isomeres des o-Benzoesäuresulfinids, nämlich ein Wasserstoffion-Additionsprodukt an das Anion, reagiert:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle N' \overset{H'}{\rightleftharpoons} H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COO'\\SO_2NH_2\end{matrix}\right\rangle - H' \qquad (40)$$

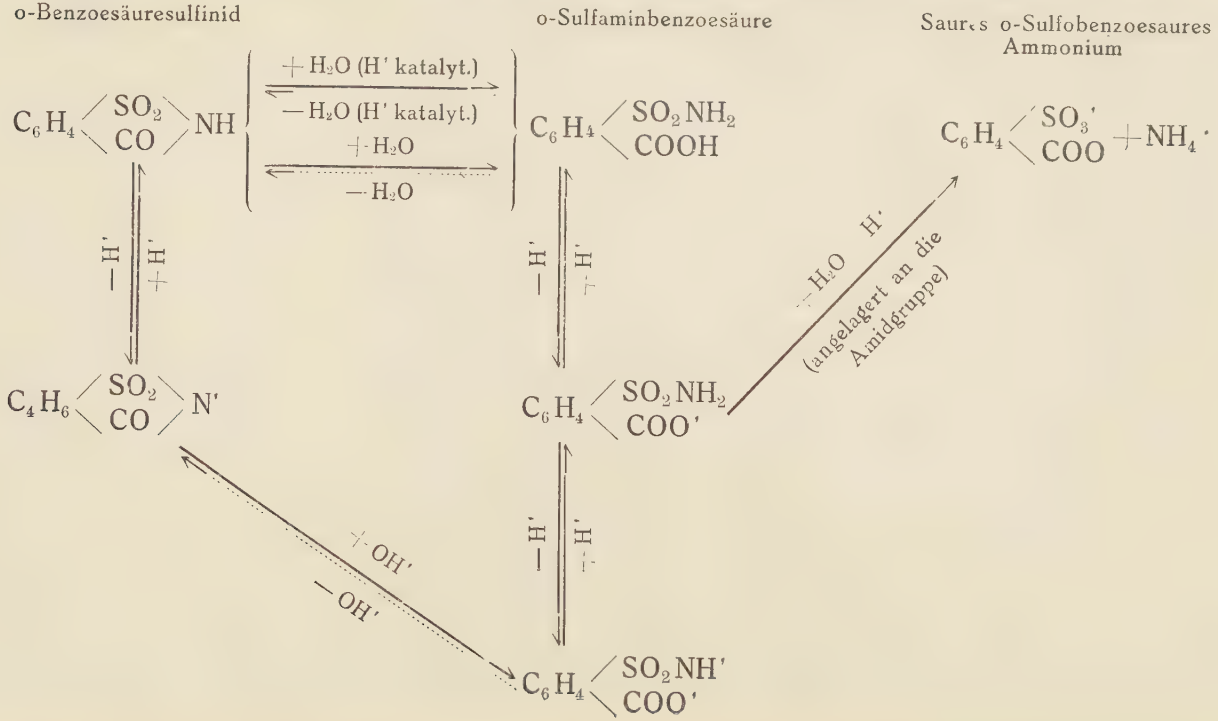
Dabei ist auch die Möglichkeit gegeben, daß das Wasserstoffion als Hydroxoniumion ($H(OH_2)'$) angelagert wird.

Die Annahme eines Wasserstoffion-Anlagerungsproduktes ist von theoretischem Interesse, insofern als durch ihre Bestätigung gezeigt würde, daß bei der Hydrolyse von Säureamiden das Wasserstoffion als Katalysator nicht am Stickstoff, sondern entweder an der Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff (wie in Gleichung (40) angenommen) oder an der CO-Gruppe angreift, unbeschadet der sonstigen basischen Funktionen des Stickstoffs in Säureamiden. Diese Annahme steht in Uebereinstimmung mit den Ausführungen von *P. Pfeiffer*[76]), der auf Grund von vergleichenden Untersuchungen über die Addition von Halogenwasserstoff und

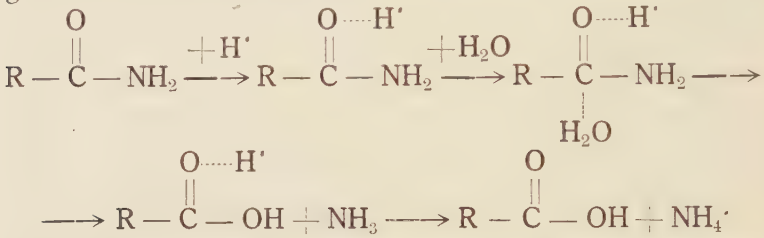
[76]) Liebigs Ann. *376*, 285 (1910); *383*, 118 (1911).

Tabelle 21

Schematische Darstellung der gegenseitigen Beziehungen der Hydrolysierungsprodukte.



Metallchloriden (insbesondere $SnCl_4$) bei Carbonsäuren, -estern, -amiden und -anhydriden den Ausgangspunkt der Nebenvalenzkräfte allgemein an der Carbonylgruppe lokalisiert und dementsprechend auch die Esterhydrolyse unter Mitwirkung von Wasserstoffion formuliert. Demnach hat man sich die Hydrolyse von Säureamiden folgendermassen vorzustellen:



In alkalischer Lösung erfolgt die Verseifung von o-Benzoesäuresulfinid-Anion zu dem sekundären Anion der o-Sulfaminbenzoesäure, welches im Gleichgewicht mit dem primitären Anion bzw. der undissoziierten Molekel steht. Gegen weitere Einwirkung von Hydroxylion sind o-Sulfaminbenzoesäure und seine Anionen beständig.

Die Umwandlung von o-Sulfaminbenzoesäure in saurer Lösung zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium wurde in Gleichung (22) bereits so gedeutet, daß ein der undissoziierten Säure isomeres Wasserstoffion-Additionsprodukt reagiert.

Nachstehend ist eine Uebersicht über die Werte für die Dissoziationsgleichgewichts- und für die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen gegeben.

a) *Gleichgewichtskonstanten* (Säuredissoziationskonstanten) von

	o-Benzoesäure-sulfinid	o-Sulfamin-benzoesäure	o-Sulfoben-zoesäure
1. Stufe:	$K_{18} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ ($K_{100} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$)	$K_{18} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$K_{18} > 10^{-1}$
2. Stufe:		$K_{18} = 2{,}1 \cdot 10^{-12}$	$K_{18} = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$

b) *Geschwindigkeitskonstanten* der einzelnen Teilreaktionen

1. *a.* Verseifung des o-Benzoesäuresulfinids zu o-Sulfaminbenzoesäure ohne Mitwirkung von Wasserstoffionen $k_1' = 0{,}0022 \frac{1}{\text{Min.}}$

β. Verseifung des o-Benzoesäuresulfinids zu o-Sulfaminbenzoesäure unter der katalytischen Wirkung von Wasserstoffionen	$k_1'' = 0{,}034$	$\frac{\text{Liter}}{\text{Min.Mol}}$
2. Verseifung des o-Benzoesäuresulfinid-Anions zum sekundären Anion der o-Sulfaminbenzoesäure unter Mitwirkung von Hydroxylion	$k = 0{,}020$	$\frac{\text{Liter}}{\text{Min.Mol}}$
3. Verseifung der o-Sulfaminbenzoesäure zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium	$k_2 = 0{,}045$	$\frac{1}{\text{Min.}}$

6. Praktische Nutzanwendung.

a) Die Hydrolyse von Saccharin im Hinblick auf seine praktische Verwendung.

Bei der praktischen Verwendung von o-Benzoesäuresulfinid (Saccharin) als Süßstoff erheben sich abgesehen von der physiologischen Seite insbesondere zwei Fragen. Einmal ist es von Interesse festzustellen, ob sich zwischen dem Süßstoff und den in den Lebensmitteln enthaltenen Stoffen Reaktionen vollziehen, die eine geschmackliche Veränderung im Gefolge haben. Hierfür liegen bisher keine Anhaltspunkte vor. Auf der anderen Seite ist die Frage zu beantworten, ob sich am Süßstoff unmittelbar Vorgänge abspielen, die entweder einen Verlust an Süßkraft oder eine geschmackliche Beeinträchtigung nach sich ziehen. In dieser Richtung ergeben sich aus den kinetischen Versuchen einige für die Praxis wichtige Schlüsse.

Was die Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid in alkalischer Lösung anlangt, so ist sie bei nicht allzu hohen Hydroxylion-Konzentrationen verhältnismässig gering; es beträgt z. B. der Umsatz bei zweistündigem Kochen mit 0,1 n Natronlauge etwa 6 Prozent. Hierzu sei bemerkt, daß diese Hydrolyse in alkalischer Lösung für die Praxis von untergeordneter Bedeutung ist, da weitaus die Mehrzahl der Lebensmittel schwach saure Reaktion zeigen.

Bei der Umwandlung des Saccharins in saurer Lösung konnten die hier durchgeführten Untersuchungen die Schlußfolgerungen in der Arbeit von *K. Täufel* und

J. Naton[77]) bestätigen. Die kinetischen Versuche lehren, daß im allgemeinen unter den Bedingungen der Zubereitung und Aufbewahrung gesüßter Lebensmittel die Verseifung von o-Benzoesäuresulfinid praktisch ohne Einfluß ist; der Rückgang in der Stärke des süßen Geschmackes dürfte kaum merkbar sein. Denn für die Hydrolyse kommt, wie erwähnt, das Anion nicht in Betracht, sondern nur der undissoziierte Anteil. Dieser aber kann bei den in den Lebensmitteln im allgemeinen vorliegenden Wasserstoffion-Konzentrationen einerseits und bei der relativ großen Stärke des o-Benzoesäuresulfinids (Dissoziationskonstante K_{18} =2,5.10^{-2}) als Säure anderseits nur verhältnismässig klein sein. Bei einer Wasserstoffion-Konzentration von 10^{-3} beträgt z. B. der undissoziierte Anteil nur etwa 10 Prozent. Wie eine Ueberschlagsrechnung unter Benützung der Geschwindigkeitskonstante für die Verseifung des Saccharins bei der in Betracht kommenden Wasserstoffion-Konzentration lehrt, wären in einer derartigen Lösung bei einer Erhitzungszeit von 2 Stunden auf etwa 100^{0} nur rund 3 Prozent des angewandten Saccharins hydrolysiert.

Auch eine geschmackliche Beeinträchtigung ist durch die Bildung der Hydrolysierungsprodukte (o-Sulfaminbenzoesäure und saures o-sulfobenzoesaures Ammonium) nicht zu befürchten. Denn erstens kann deren Konzentration nur sehr gering sein, zweitens ist der Eigengeschmack dieser Stoffe wenig ausgeprägt; sie schmecken schwach sauer.

Etwas anders allerdings liegen die Verhältnisse bei höheren Temperaturen als 100^{0}. Nach den Versuchen von *K. Täufel* und *J. Naton*[78]) erleidet hierbei das o-Benzoesäuresulfinid selbst in neutraler Lösung eine ziemlich weitgehende Hydrolyse. Auf diese für die Praxis weniger wichtigen Verhälttnisse ist bei den hier beschriebenen kinetischen Versuchen nicht weiter eingegangen worden.

b) Ueber die analytischen Bestimmungsmethoden des Saccharins in Handelspräparaten.

Auf Grund vorliegender Untersuchungen ist es auch möglich, die einzelnen analytischen Methoden zur Be-

[77]) loc. cit.
[78]) loc. cit.

stimmung von o-Benzoesäuresulfinid in Handelspräparaten einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Die Methode von *I. Remsen* und *W. M. Burton*[79]) ist ziemlich umständlich; sie hat deshalb mit Rücksicht auf die anderen leichter zu handhabenden Verfahren schon lange ihre praktische Bedeutung verloren. Was die übrigen Methoden anlangt, so unterscheiden sie sich im wesentlichen nur durch die Art und die Dauer des Verseifens; das dabei gebildete saure o-sulfobenzoesaure Ammonium wird bei allen durch Titration des abdestillierten Ammoniaks bestimmt.

Bei der Nachprüfung der Methode von *R. Hefelmann*[80]) ergaben sich, trotzdem von chemisch reinem o-Benzoesäuresulfinid ausgegangen wurde, nur Werte von etwa 94—97 Prozent Umsatz. Wurde dagegen bei der Ammoniakdestillation statt des Magnesiumoxyds Natronlauge angewandt, so wurden für die gleiche Substanz Umsätze von 99,51 und 99,52 Prozent gefunden. Der Grund für diese Differenz ist die Unzulänglichkeit der Destillation mit Magnesiumoxyd, wie früher des näheren gezeigt wurde.

Was die Verseifung von o-Benzoesäuresulfinid bei der Hefelmannschen Methode und bei derjenigen von *E. E. Reid*[81]) anlangt, so wurde sie als ziemlich unbequem empfunden, da man den im siedenden Wasserbade befindlichen Kolben sehr häufig umschwenken muß, weil sich das ungelöst oben aufschwimmende Saccharin an der Kolbenwandung festsetzt und dadurch der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure entzieht. Wohl aus diesem Grunde ist die Verseifungsdauer bei dieser Methode so hoch bemessen (3—4 Stunden werden gewöhnlich gebraucht), während sich aus der Umsetzungsgeschwindigkeit bei den Temperaturen des siedenden Wassers und bei der angewandten Säurekonzentration (etwa 7-fach molar) eine bedeutend kürzere Zeit ergeben müßte.

Gegenwärtig finden zur Wertbestimmung von Saccharinpräparaten vorzugsweise die Methoden des Deutschen Reichsgesundheitsamtes[82]) sowie diejenige (eng-

[79]) Amer. chem. Journ. *11*, 403 (1889).
[80]) Pharmaz. Zentralhalle *35*, 105 (1894).
[81]) Amer. chem. Journ. *21*, 461 (1899).
[82]) Ztschr. Unters. Lebensmittel *6*, 861 (1903).

lische) von *H. D. Richmond* und *C. A. Hill*[83]) Anwendung. Nach beiden Verfahren wurden bei der Nachprüfung gut übereinstimmende Werte erzielt. Das letztere hat den Vorteil, daß die für die Zersetzung des Süßstoffes notwendige Zeit wesentlich kürzer ist. Dies soll darauf beruhen, daß zuerst o-Benzoesäuresulfinid mit konzentriertem Alkali kurz aufgekocht und dann mit Salzsäure weiter verseift wird. Wenn nun auch die vorliegenden kinetischen Versuche bei bedeutend geringeren Wasserstoffion- und Hydroxylion-Konzentrationen (etwa 0,1 n bis 1,0 n) ausgeführt wurden, so ist doch daraus zu ersehen, daß die Hydrolyse durch Wasserstoffion mit einer größeren Geschwindigkeit verläuft als diejenige durch Hydroxylion (vergl. Tabelle 16 und 20). Es ist deshalb ein Vorteil der alkalischen Behandlung nicht zu erkennen. Dies geht insbesondere auch aus einem Versuch hervor, bei dem etwa 0,6 g o-Benzoesäuresulfinid in 25 ccm ca. 6 n Salzsäure 50 Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Dabei ergab sich der gleiche Wert wie nach der vorherigen alkalischen Behandlung. Die kürzere Verseifungsdauer des Verfahrens nach *H. D. Richmond* und *C. A. Hill* dürfte demnach im wesentlichen auf die Verwendung einer höheren Säurekonzentration zurückzuführen sein. In gleicher Weise ließe sich die Methode des Deutschen Reichsgesundheitsamtes umformen, indem man mit konzentrierterer Säure kürzere Zeit erhitzt. Allerdings kann die Verseifungsdauer, die jeweils einer gegebenen Wasserstoffion-Konzentration entspricht, nicht direkt aus den Werten von Tabelle 20 berechnet werden, da für die katalytische Beschleunigung durch Wasserstoffionen die Verhältnisse in verdünnter wäßriger Lösung nicht ohne weiteres auf Lösungen mit hoher Säurekonzentration übertragbar sind. Es sei noch hinzugefügt, daß bei der Durchführung der zahlreichen Versuche die Methode des Deutschen Reichsgesundheitsamtes, trotzdem sie etwas mehr Zeit erfordert als die englische von *H. D. Richmond* und *C.A.Hill*, immer als sehr bequem und zweckentsprechend empfunden wurde und zu exakten Resultaten führte.

[83]) Journ. Soc. chem. Ind. 37, 246 (1918).

Zusammenfassung.

I. Ueber die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalze.

1) Auf Grund einer eingehenden Diskussion der bisherigen Untersuchungen ist eine Verbindung des fünfwertigen Chroms als primäres Reaktionsprodukt bei der Reaktion zwischen Chromsäure und Ferrosalzen anzunehmen.

2) Es wird die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodid durch Ferrosalz in Abhängigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Reaktionsteilnehmer untersucht. Die Versuche in Lösungen mit Ferrisalzzusatz stehen im Einklang mit dem auf Grund der bisherigen Untersuchungen aufgestellten Reaktionsschema, wobei eine Verbindung des fünfwertigen Chroms als reaktionsfähiges Zwischenprodukt für die Induktion der Reaktion mit Jodid wesentlich ist. Die Abweichungen in Lösungen ohne Ferrisalzzusatz können auf Störungen infolge der Disproportionierung des fünfwertigen Chroms zu Verbindungen des drei- und sechswertigen Chroms zurückgeführt werden.

3) Es wird durch die Einwirkung von Pyridinium-Oxotetrachlorochromanat, in Eisessig gelöst, auf Kaliumjodidlösungen bei verschiedenen Wasserstoffion-Konzentrationen ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Annahme der Fünfwertigkeit des Chroms in dieser Verbindung geliefert. In wäßriger Lösung verläuft die Disproportionierung zu sechswertigem und dreiwertigem Chrom außerordentlich rasch.

II. Untersuchungen über o-Benzoesäuresulfinid und o-Sulfaminbenzoesäure im Hinblick auf die praktische Verwendung des Saccharins als Süßstoff.

1) Es werden die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen über die Geschwindigkeiten der Hydrolyse von o-Benzoesäuresulfinid und von o-Sulfaminben-

zoesäure beim Erhitzen auf etwa 100° in Abhängigkeit von der Wasserstoffion-Konzentration der Lösung mitgeteilt.

2) Die Hydrolyse von o-Sulfaminbenzoesäure in saurer Lösung verläuft monomolekular; die Geschwindigkeitskonstante wird zu 0,045 ermittelt. Die Reaktion ist als von der Wasserstoffion-Konzentration unabhängig zu betrachten; sie ist bei etwa 100° praktisch irreversibel. Als reagierende Komponente wird ein der undissoziierten Molekel isomeres Wasserstoffion-Additionsprodukt angenommen.

   In alkalischer Lösung erleidet die o-Sulfaminbenzoesäure keine Hydrolyse (Beständigkeit des primären und sekundären Anions.).

3) Die undissoziierte Molekel des o-Benzoesäuresulfinids unterliegt in saurer Lösung einer Hydrolyse, die über o-Sulfaminbenzoesäure zu saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium führt. Die primäre Reaktion (Bildung von o-Sulfaminbenzoesäure) wird in 2 Teilreaktionen zerlegt: Erstens die unmittelbare Verseifung durch Wasser mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_1' = 0{,}0022$, zweitens die durch Wasserstoffion katalysierte Hydrolyse mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_1'' = 0{,}034$ (Zeit in Min.).

   Es wird angenommen, daß hierbei nicht die undissoziierte Molekel des o-Benzoesäuresulfinids als solche, sondern ein Wasserstoffion-Additionsprodukt an das Anion, welches der undissoziierten Molekel isomer ist, in Reaktion tritt.

4) Das Anion des o-Benzoesäuresulfinids setzt sich mit Hydroxylion zum sekundären Anion der o-Sulfaminbenzoesäure um. Unter geeigneten Bedingungen ist diese Reaktion gerade noch nachweisbar reversibel. Bei höheren Hydroxylion-Konzentrationen ist die Umsetzung praktisch vollständig. Für die Geschwindigkeitskonstante wird der Wert 0,020 $\left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol . Min.}}\right]$ gefunden.

5) In neutraler Lösung wird das Anion des o-Benzoesäuresulfinids bei 100° nicht merklich verändert.

6) Die gegenseitigen Beziehungen von o-Benzoesäuresulfinid, o-Sulfaminbenzoesäure und saurem o-sulfobenzoesaurem Ammonium werden in einem Schema zusammengestellt (Tabelle 21 auf Seite 69).

7) Die Dissoziationskonstante der o-Sulfaminbenzoesäure auf der 2. Stufe wird auf kolorimetrischem Wege zu $k_2 = 2{,}1.10^{-12}$ ermittelt.

8) Die zweite Dissoziationskonstante der o-Sulfobenzoesäure wird auf kolorimetrischem Wege bei Zimmertemperatur zu $K_2 = 1{,}9.10^{-4}$ bestimmt.

Durch Leitfähigkeitsmessungen wird die Dissoziationskonstante des o-Benzoesäuresulfinids bei etwa 100^0 größenordnungsmäßig zu $K = 7{,}1.10^{-3}$ ermittelt.

9) Zur Bestimmung von o-Benzoesäuresulfinid bei den reaktionskinetischen Versuchen wird eine argentometrische Methode angegeben.

10) Die Destillation von Ammoniak mittels Magnesiumoxyd ist unvollständig, wenn in der zu destillierenden Flüssigkeit eine größere Konzentration an Magnesiumion vorliegt. Es werden Hinweise zur Erklärung dieser Tatsache gegeben.

11) Auf Grund der reaktionskinetischen Untersuchungen wird der von *K. Täufel* und *J. Naton* erhaltene Befund zahlenmässig bestätigt, daß beim Erhitzen von Lebensmitteln, denen zur Süßung o-Benzoesäuresulfinid (Saccharin) bezw. dessen Natriumsalz zugesetzt ist, bei Temperaturen bis zu 100^0 im allgemeinen nur eine unwesentliche Hydrolyse erfolgt; ein merklicher Rückgang in der Intensität des süßen Geschmackes ist nicht zu befürchten.

12) Die verschiedenen auf Hydrolyse beruhenden Methoden zur Bestimmung von o-Benzoesäuresulfinid in Handelspräparaten werden auf Grund der reaktionskinetischen Untersuchungen sowie derjenigen über die Destillation des Ammoniaks mit Magnesiumoxyd kritisch besprochen. Die Methode des Reichsgesundheitsamtes erscheint für praktische Zwecke am brauchbarsten.

Lebenslauf.

Am 20. Juli 1902 wurde ich, *Wilhelm Preiss,* in Feuchtwangen als Sohn des Metzgermeisters Karl Preiss geboren. Vom September 1912 bis Juli 1914 besuchte ich die Lateinschule in Feuchtwangen; dann trat ich in das humanistische Gymnasium in Ansbach ein, das ich mit dem Zeugnis der Reife im April 1921 verließ. Vom Sommersemester 1921 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München. Im Juni 1924 bestand ich am Laboratorium für angewandte Chemie der Universität den ersten Teil des Verbandsexamens; den zweiten Teil legte ich im Juli 1925 ab. Seit dieser Zeit beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit.